UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 19 '65

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

80. BAND, 5. HEFT
MIT 33 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM OKTOBER 1949)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage: 10. u. 24. XI., 8. XII.

Monatshefte für Chemie

1. Für alle mit der Zeitschrift zusammenhängenden Fragen besteht innerhalb der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse die „Kommission für die Monatshefte für Chemie".

2. Die Zeitschrift erscheint bis auf weiteres in einzeln berechneten Heften; je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und nach den entstandenen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

3. Für die Aufnahme kommen ausschließlich Originalarbeiten in Betracht, deren Umfang 20 Seiten nicht übersteigt. Es wird empfohlen, jedem Manuskript normalen Umfanges eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Druckzeilen) beizufügen (vgl. 5.). Jede Arbeit hat eine Angabe über das Institut, aus dem sie stammt, oder die Anschrift des Verfassers zu enthalten. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur aufgenommen, wenn sie tatsächlich Richtigstellungen enthalten.

4. Der Text soll so knapp wie nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen usw. sind auf das Nötigste zu beschränken; Formeln sind möglichst raumsparend zu schreiben. In Fällen, wo ein Rückgriff auf umfangreiches Belegmaterial auf die Dauer gesichert werden soll, kann der Verfasser dieses Material — vorteilhaft in mehrfacher Ausfertigung — bei der Akademiekanzlei, Wien I/1, Universitätsplatz 2, hinterlegen; von dort kann es Interessenten zur Einsicht freigegeben oder für begrenzte Frist leihweise zur Verfügung gestellt werden. Hierüber wird in der in den Monatsheften erscheinenden gekürzten Arbeit ein Vermerk angebracht.

5. Manuskripte für die Monatshefte sind an die Schriftleitung, Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Galinovsky, Wien IX/71, Währingerstraße 38 (Tel. A 10-4-50) einzusenden. Die Schriftleitung bestätigt dem Einsender den Tag des Posteinganges. Die Herausgeber legen die von ihnen als geeignet befundenen Manuskripte in der jeweils nächsten Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse vor. Hierüber erscheint eine Mitteilung (falls laut Ziffer 3 der Text für eine kurze Zusammenfassung eingereicht wurde, unter deren Beifügung) im „Anzeiger der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse der Österreichischen Akademie der Wissenschaften", der unmittelbar nach jeder

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

80. Band / 5. Heft

Seite

Abel, E. und **J. Ziffer.** Über den Verlauf der Reaktion zwischen Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd 585

Quehenberger, H. Über organische Molekülverbindungen und deren Polymorphie 595

Eiter, K. und **Maria Nagy.** Zur Konstitution des Calycanthins. IV. Mitteilung: Die Synthese der Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$ 607

Kratzl, K. und **F. Rettenbacher.** Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren. IV. Mitteilung zum Nachweis einer Coniferylaldehydstruktur 622

Ziegler, E. und **K. Gartler.** Über Phenolalkohole. (XII. Mitteilung: Verhalten gegenüber salpetriger Säure und Salpetersäure) 634

Hayek, E. und **A. Engelbrecht.** Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe 640

Hoffmann-Ostenhof, O. und **H. Fellner-Feldegg.** Die Hemmung des Hefewachstums durch verschiedene Chinone. (XIV. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica) 648

Konopik, N. und **O. Leberl.** Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren. (Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15. III. Mitteilung.) 655

Schmid, H., A. Maschka und **H. Frauenschill.** Studien über die Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrahydrofuran 670

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Else Kriz.** Der Einfluß von Chinonen auf verschiedene Stoffwechselfunktionen der Hefe. (XV. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.) 678

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über den Verlauf der Reaktion zwischen Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London, und **J. Ziffer.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 29. Jan. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Febr. 1949.)

Zwischen dem Zeitpunkt der experimentellen Ausarbeitung der genannten Reaktion und dem der nunmehrigen Publikation liegt ein Zeitraum von mehr als ein Vierteljahrhundert[1]. Damals hat Herr *J. Ziffer* unter meiner Leitung ein außerordentlich umfangreiches Material — ich zähle mehr als 200 Versuche — mit großer Gewissenhaftigkeit und nie

[1] In dem Geschicke, das dieser Untersuchung widerfuhr, spiegeln sich ein klein wenig die Wirrnisse unserer Zeit. Noch vor Errichtung des Institutes für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien (1923) wurde die Arbeit in den Jahren 1921 und 1922 von *J. Ziffer* als Dissertation zur Erreichung des philosophischen Doktorgrades der Universität Wien in dem von mir geleiteten „Notlaboratorium Arsenal der Technischen Hochschule" durchgeführt, jener provisorischen Arbeitsstätte, die die Studierenden aufnahm, die am ersten Weltkrieg teilgenommen hatten und nun, sich dem Studium der Chemie widmend, infolge des Andranges im Hauptgebäude nicht Aufnahme finden konnten. Über die Umrisse der Arbeit, unter Ausschluß jeglicher numerischer Daten, berichtete ich kurz auf der Naturforscher-tagung in Innsbruck (1924), sonst aber ruhte sie in meinem Faszikel „Aufklärungsbedürftige Untersuchungen", abgesehen von den oben erwähnten, immer wieder erneuten Versuchen zu ihrer Klarstellung. Dieses Faszikel sandte ich vor meiner Flucht aus Österreich (1939) nach England, und hier wartete es auf ruhigere Zeiten, als der zweite Weltkrieg ausbrach und mich der theoretischen Arbeit völlig entzog. Im Jahre 1940 schlug eine Bombe ein und zerstörte meinen gesamten, wohlgehüteten „wissenschaftlichen Besitz" — mit einziger Ausnahme der einen Mappe, die *Ziffers* Arbeit enthielt; auch diese wurde arg beschädigt, doch blieben die Tabellen und Aufzeichnungen lesbar. — Über den Verbleib meines lieben, sehr geschätzten Mitarbeiters *Ziffer* ist mir leider nichts bekannt; ihm sei für seine ausgezeichnete Mitarbeit bestens gedankt. — Eine Reihe von Vorarbeiten war von Herrn *E. Epler* mit großer Umsicht durchgeführt worden; auch ihm gilt mein Dank und meine Erinnerung.

erlahmendem Interesse zusammengetragen, das der theoretischen Fundierung harrte — und noch heute harrt. Sooft ich in der Zwischenzeit versuchte, erworbene kinetische Erfahrungen zugunsten des genannten Problems zu nutzen, erwiesen sich diese Versuche als vergeblich. Nun ließen die tieferen Einblicke in die Kinetik der Oxydations- und Reduktionsvorgänge und insbesondere in die der Wasserstoffsuperoxyd Reaktionen, wie diese seither gewonnen wurden, erneut hoffen, dem reichen experimentellen Zahlenmaterial, das wir über die Umsetzung zwischen Überjodsäure und Wasserstoffsuperoxyd erhalten hatten, eine theoretische Grundlage zu geben, doch auch diese Erwartung trügte. So seien denn die Daten in außerordentlich gekürzter Form, lediglich soweit sie den Verlauf der genannten Reaktion erkennen lassen, einfach registriert; einige Bemerkungen über die Gründe, die die Schwierigkeit der Sachlage bedingen dürften, seien angeschlossen.

Behufs zeitlicher Verfolgung des in Rede stehenden Systems bedarf es zumindest[2] der zeitlichen Verfolgung seiner beiden Komponenten[3], da Jodatbildung unter stöchiometrischer Freisetzung von Sauerstoff von einem Überschuß an entwickeltem Sauerstoff begleitet sein kann.

[2] Siehe weiter unten.

[3] Zur analytischen Methode der zeitlichen Verfolgung des Reaktionsverlaufes sei bemerkt [siehe auch *E. Müller* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2652 (1902); Z. anorg. Chem. **82**, 308 (1913); Z. analyt. Chem. **52**, 755 (1913)]: Sind a und b die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd, x und y ihre dem Zeitpunkt t zugeordneten Abnahmen (Mol/l), x also die Zunahme an Jodat, sind ferner τ_1 und τ_2, indiziert jeweils mit o und t, die Äquivalente nach Zusatz von KJ und Säure ausgeschiedenen Jods vor und nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds auf dem Wege eines bemessenen und in der Folge in Abzug gebrachten Zusatzes von Jod und eines Zusatzes von Alkali [*F. Foerster* und *K. Gyr*, Z. Elektrochem. **9**, 1 (1903); *E. Abel*, Mh. Chem. **28**, 1239 (1907); **34**, 425 (1913)], so ist

$$(\tau_1)_0 = 8\,a + 2\,b; \quad (\tau_2)_0 = 8\,a - 2\,b,$$

$$(\tau_1)_t = 8\,(a - x) + 6\,x + 2\,(b - y) = (\tau_1)_0 - 2\,(x + y),$$

$$(\tau_2)_t = 8\,(a - x) + 6\,x - 2\,(b - y) = (\tau_2)_0 - 2\,(x - y),$$

mithin

$$x + y = \frac{\Delta\tau_1}{2}, \; x - y = \frac{\Delta\tau_2}{2},$$

wenn mit Δ die Titerabnahmen entsprechend dem ersten bzw. zweiten Titrationsvorgange bezeichnet werden, also

$$x = \frac{\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2}{4}, \quad y = \frac{\Delta\tau_1 - \Delta\tau_2}{4}.$$

Liegt praktisch ausschließlich Jodatbildung vor, so ist $x \doteq y$; diese Äquivalenz war bei den in Tabellen 1 bis 4 angegebenen Versuchen praktisch erreicht. — Die Reagenzien, Perjodat und Jodat in Form ihrer Kaliumsalze, waren durchwegs *Merck*scher Herkunft.

Die letztere Reaktionsweise — begleitende H_2O_2-Katalyse — läßt sich allerdings unter geeigneten Bedingungen in erheblichen Konzentrationsbereichen so weitgehend zurückdrängen, daß praktisch der Umsatz

$$JO_4^- + H_2O_2 \rightarrow JO_3^- + H_2O + O_2$$

allein vorliegt. Soweit zu den nachstehenden Tabellen nichts anderes bemerkt ist, betreffen sie Versuchsbedingungen, unter denen in der Tat

$$-\frac{d(JO_4^-)}{dt} \doteq -\frac{d(H_2O_2)}{dt} \doteq \frac{d(JO_3^-)}{dt} \doteq \frac{d(O_2)}{dt}.$$

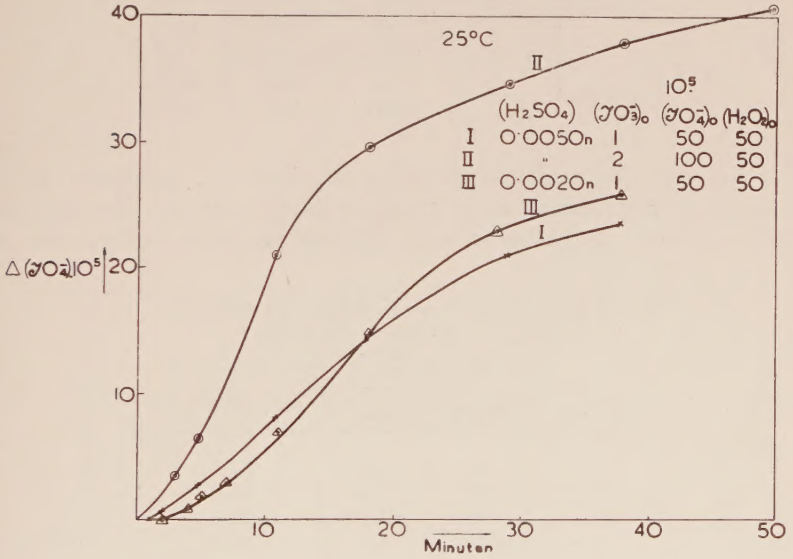


Abb. 1.

Im folgenden seien die wesentlichen Merkmale der sich im System Perjodat—Wasserstoffsuperoxyd—Säure abspielenden Vorgänge kurz zusammengefaßt.

Die Reaktion setzt mit positiver Autokatalyse (Abb. 1) ein, und zwar in der Weise, daß im allgemeinen der konvexe Verlauf der t—$\Delta(JO_4^-)$-Kurve frühzeitig in konkaven Verlauf übergeht, so daß der Wendepunkt vielfach kaum oder überhaupt nicht merklich wird. Offensichtlich treten den beschleunigenden Effekten verzögernde entgegen, so daß eine autokatalytisch verzögerte positive Autokatalyse vorliegt. Die Induktionsperiode tritt um so schärfer hervor, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Um möglichst definierte und reproduzierbare Anfangsgeschwindigkeiten zu erhalten, empfiehlt sich die Vorlage einer, wenn auch sehr geringen Jodatkonzentration; sie erfolgte bei unseren Versuchen in der Größenordnung 10^{-5} Mole JO_3^- pro Liter.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in bezug auf den Anteil, der jedem der beiden Reaktionspartner zukommt, im allgemeinen unsymmetrisch (Tabelle 1), wiewohl Konzentrationsbereiche auffindbar sind, innerhalb

Tabelle 1. 25° C.

(H_2SO_4) n	10^5.			
	$(JO_3^-)_0$	$(JO_4^-)_0$	$(H_2O_2)_0$	v_0
0,0100	300	100	300	18,0
		300	100	10,2
		50	500	14,7
		500	50	11,0
0,0050	3	100	200	38,0
		200	100	17,5

derer die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 (Mol/l min^{-1}; gemessen an der Zunahme x von Jodat) dem Produkte $(JO_4^-)_0 (H_2O_2)_0$ der Anfangskonzentrationen proportional sind (Tabelle 2), auch fanden wir Be-

Tabelle 2. 0° C; $(H_2SO_4) = 0{\cdot}0100$ n; $(JO_3^-)_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$.

10^5.			$\frac{v_0}{(JO_4^-)_0 (H_2O_2)_0}$
$(H_2O_2)_0$	$(JO_4^-)_0$	v_0	
100	25	0,59	23,6
	50	1,45	29,6
	100	2,75	27,5
	200	5,3	26,5
200	25	1,4	28,0
	50	2,6	26,0
	100	5,2	26,0

dingungen, unter denen bei Konstanz von $(H_2O_2)_0$ zwischen v_0 und $(JO_4^-)_0$ Proportionalität herrscht (Tabelle 3), im allgemeinen aber

Tabelle 3. 25° C; $(H_2SO_4) = 0{,}0050$ n; $(JO_3^-)_0 = 1 \cdot 10^{-5}$.

10^5.			$\frac{v_0}{(JO_4^-)_0} \cdot 10^2$
$(H_2O_2)_0$	$(JO_4^-)_0$	v_0	
100	50	4,3	8,6
	100	9,4	9,4
	200	17,5	8,7

wächst v_0 mit steigender JO_4^-- und mit steigender H_2O_2-Konzentration weit schneller als proportional diesen Konzentrationen (Abb. 2), wobei durchwegs der Einfluß steigender H_2O_2-Konzentration über jenem steigender JO_4^--Konzentration überwiegt. Dieses Verhalten tritt besonders deutlich hervor (Tabelle 4), wollte man den zeitlichen Ablauf dieser stöchiometrisch bimolaren Reaktion nach bimolarer Kinetik berechnen.

Tabelle 4.

25° C; $(H_2SO_4) = 0{,}0050$ n.
$(JO_4^-)_0 = (H_2O_2)_0$.

t'	$(JO_4^-) \cdot 10^5$	k[4]
0	98	—
7	53	123
14	44	55
24	38	36
52	30	25
97	25	15
197	18,5	14

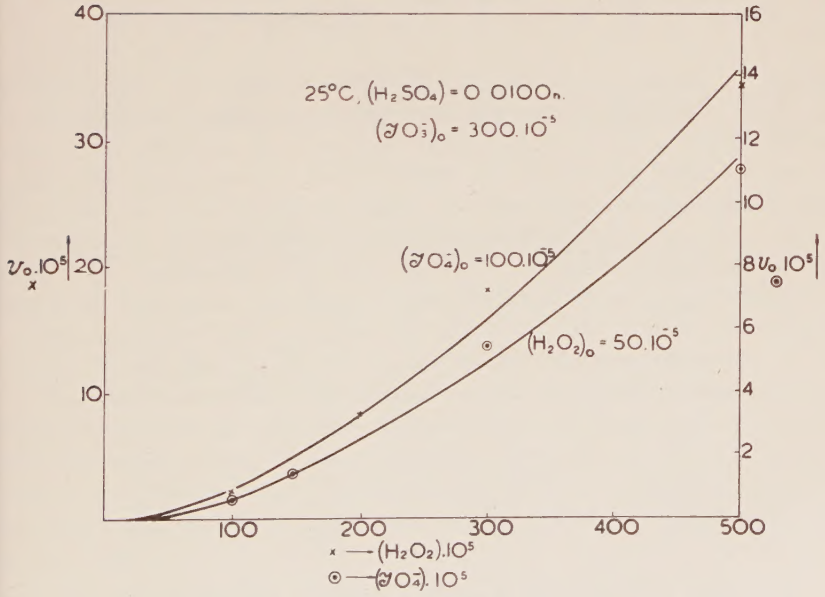


Abb. 2.

Jodatzusatz bremst[5] die Reaktion (Tabelle 5), und zwar in der durch

[4] Differentiell gerechnet.

[5] Daß hier nicht „Elektrolyteinfluß" vorliegt, wurde durch besondere Versuche erwiesen.

Abb. 3 zum Ausdruck kommenden Weise: mit steigendem Zusatz wird der verzögernde Effekt steigend geringer und strebt einem Grenzwert zu, so daß schließlich ein weiterer Zusatz kaum mehr von Einfluß zu sein scheint.

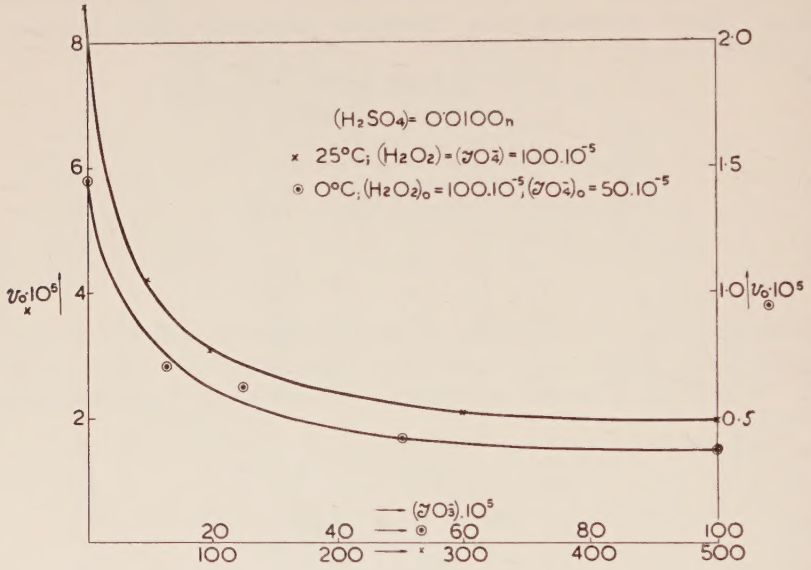


Abb. 3.

Tabelle 5. $(H_2SO_4) = 0{,}0100$ n.

10^5		10^5	
(JO_3^-)	v_0	(JO_3^-)	v_0
25°C; $(H_2O_2)_0 = (JO_4^-)_0 = 100 \cdot 10^{-5}$		0°C; $(JO_4^-)_0 = 50 \cdot 10^{-5}$, $(H_2O_2)_0 = 100 \cdot 10^{-5}$	
2	8,6	1	1,45
50	4,2	13	0,71
100	2,9	25	0,63
300	2,1	51	0,42
500	2,0	100	0,37

Steigende Azidität hat doppelte Wirkung (Tabelle 6 und 7): Verlangsamung der zu Jodat führenden und Beschleunigung der lediglich zu Sauerstoff führenden Reaktion, so daß mit wachsendem Säuretiter die erstere in wachsendem Ausmaße von Wasserstoffsuperoxyd Katalyse begleitet wird. Während, wie bereits hervorgehoben wurde, sich die in Richtung von JO_3^- verlaufende Reaktion in weitem Umfange praktisch

Tabelle 6. 25° C; $(JO_3^-)_0 = 2 \cdot 10^{-5}$; $(JO_4^-)_0 = (H_2O_2)_0 = 100 \cdot 10^{-5}$.

10^5		(H_2SO_4)		Katalyse	
$(JO_4^-)_0$	$(H_2O_2)_0$	n	$v_0 \cdot 10^5$	% [6]	Aufbrauch
100	100	0,005	9,4	0	
		0,010	8,7		
		0,025	5,3	12	W
		0,049	2,6		
		0,100	1,8	19	
		1,00	0,42	50	
		5,53	0,2	62	
100	200	0,025	22	19	
		0,049	15	13	P
		0,100	11	17	
		0,50	5	62	W
		1,00	~ 2	69	
200	100	0,025	16	0	
		0,049	10		
		0,100	5,5		
		0,50	4	40	W
		1,00	2	46	

isolieren läßt, gilt gleiches nicht für die Katalyse; wenigstens gelang es im erheblich weit gestreckten Bereiche unserer Versuche nicht, im JO_4^-—H_2O_2-System bis zu reiner H_2O_2-Katalyse vorzudringen. Unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen steigt, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, das Ausmaß der Katalyse mit sinkendem Perjodatgehalt; der Jodatbildung ist also hohe Perjodatkonzentration günstig. Der gegenüber JO_4^- vordringliche Einfluß von H_2O_2 auf die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ist auch unter den Bedingungen der Tabelle 6 deutlich zu erkennen.

Dies ungefähr sind, in möglichster Kürze zusammengefaßt, die wesentlichsten Ergebnisse, zu denen unsere Untersuchung gelangte.

Man dürfte vorerst in der Annahme kaum fehlgehen, daß es zwei Parallelwege sind, die von Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd zu Jodat und Sauerstoff führen, in bruttogemäßer Ausdrucksweise der „direkte" Weg, wie er durch obige stöchiometrische Reaktionsgleichung gegeben ist, und weiterhin der indirekte „zweistufige" Weg, etwa angeschrieben in der Form

$$JO_4^- + 2\,J^- \rightarrow JO_3^- + J_2 + O^{2-},$$[7]

[6] Betrag der katalytischen Zersetzung von H_2O_2 in Prozenten des ursprünglich vorhandenen; die letzte Kolonne zeigt an, welche der beiden Reaktionskomponenten [H_2O_2 (W), bzw. JO_4^- (P)] schließlich aufgebraucht war.

[7] *E. Abel* und *A. Fürth*, Z. physik. Chem. **107**, 313 (1923). — *E. Abel* und *R. Siebenschein*, Z. physik. Chem., Cohen-Festband, S. 631 (1927).

Tabelle 7. $(JO_3^-)_0 = 1 \cdot 10^{-5}$; 25° C; $(H_2SO_4) = 1{,}00$ n.

10^5		t'	10^5	
$(JO_4^-)_0$	$(H_2O_2)_0$		$\Delta(H_2O_2)$	$\Delta(JO_4^-)$
50	500	1,75	7	6
		5,5	18	13
		13,5	41	24
		28,5	85	30
		54,5	136	36
		83	173	39
		113	200	43
		153	228	44
		205	253	47
990	978	2	302	176
		5	479	273
		11	654	329
		18	744	382
		38	866	431
		69	911	469
		153	949	509
		235	961	519
		18 Stdn.	982	

$$J_2 + H_2O_2 \rightarrow 2\,J^- + 2\,H^+ + O_2.$$[8]

Das Vorhandensein von J^--Ionen, infolgedessen das Vorliegen einer über diese führenden Reaktionslinie ergibt sich daraus, daß es in einem Überjodsäure und Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden System stets zu spurenweiser Jodbildung[9] kommt, die offenbar über $J^- + J^+$ (bzw. HJO) $\rightarrow J_2$ entsteht.

Dem erstgenannten Weg dürfte in Anlehnung an ähnliche Überlegungen[10], die mir manche Kinetik zu klären schien, der Mechanismus

$$JO_3^+ + HO_2^- \rightarrow JO_3 + HO_2,$$

$$JO_3 + HO_2 \rightarrow JO_3^- + H^+ + O_2$$

zukommen, mit den vorgeschalteten Gleichgewichten

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-, \qquad JO_4^- \rightleftarrows JO_3^+ + O^{2-}.$$

[8] *E. Abel*, Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920). — *H. A. Liebhafsky*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1792, 3499 (1932).

[9] An der Färbung und ihren zeitlichen Schwankungen wahrnehmbar; bei unseren Versuchen schätzungsweise der Konzentration 10^{-5} bis 10^{-6}. Man erkennt, sowie auch aus den weiterhin folgenden Ausführungen, daß exakte Stöchiometrie der Jodatbildungsreaktion niemals vorliegen kann. — Wiewohl eine von vornherein gegebene Vorlage von Jod definierter Konzentration mancherlei Nachteile hätte, würde eine solche, wie ich nachträglich sehe, doch auch Aufschlüsse bringen können.

[10] *E. Abel*, Mh. Chem. **79**, 178 (1948); **80**, 122 (1949).

Im Ausmaße der sich anschließenden oxydativen Reaktionenfolge

$$JO_3^- + H_2O_2 \rightarrow JO_3 + OH^- + OH,$$

$$JO_3 + OH \rightarrow JO_3^+ + OH^-,$$

bzw. im Ausmaße der der vorgenannten $JO_3 + HO_2$-Reaktion parallelgeschalteten Rück-Oxydation

$$JO_3 + H_2O_2 \rightarrow JO_3^+ + OH^- + OH,$$

gefolgt von

$$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2,$$

läge H_2O_2-Katalyse vor. Der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Säuregehalt und Jodatbildung einerseits, Katalyse anderseits — keineswegs aber die Gesamtkinetik — würde durch diesen Mechanismus gedeckt erscheinen: mit wachsender H^+-Konzentration verschiebt sich das Reaktionsbild zugunsten der letzteren.

Weit weniger durchsichtig liegen die Verhältnisse hinsichtlich des mutmaßlich über J^- verlaufenden Stufenweges. Die wesentlichste Schwierigkeit liegt meines Erachtens in der Unsicherheit betreffs der Reaktion, die primär die J^--Lieferung — über $HJO + H_2O_2$ — besorgt. Da, wie aus den Tabellen ersichtlich ist, bei unseren Versuchen die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-4} war und bei den in Betracht gekommenen H^+-Konzentrationen der Geschwindigkeitskoeffizient der JO_4^-—J^--Reaktion von der Größenordnung 10^{-3} ist,[7] so hätte $[(JO_4^-)_0 \doteq 10^{-3}]$ die J^--Konzentration die Größenordnung von etwa 10^{-5} nicht wesentlich unterschreiten dürfen, sollte der in Rede stehende Parallelweg mit geschwindigkeitbestimmend gewesen sein. Nun läge es gewiß nahe, eine JO_4^-—H_2O_2- oder die JO_3^-—H_2O_2-Reaktion[11] für die HJO- bzw. J^--Lieferung verantwortlich zu machen, doch verläuft letztere viel zu langsam[11], um eine J^--Konzentration von der angegebenen Größenordnung innerhalb der Versuchszeit zu gewährleisten, und dies gilt gleicherweise für eine H_2O_2-Reaktion mit Perjodat, da Reduktion von JO_4^- zu JO^- über JO_3^- führen müßte.

[11] Wir überzeugten uns durch tagelange Versuche, daß im Bereiche unserer Versuchsbedingungen eine Reaktion zwischen JO_3^- und H_2O_2 praktisch nicht statthat. Seither hat *H. A. Liebhafsky* [J. Amer. chem. Soc. **53**, 896 (1931)] die Kinetik der Umsetzung zwischen diesen beiden Partnern zu J_2 bzw. zu HJO eingehend studiert. Demnach würde bei 25° C die Erreichung einer J^--Konzentration von der Größenordnung 10^{-5} unter unseren durchschnittlichen Versuchsbedingungen $[(JO_4^-) = (H_2O_2) \doteq 5 \cdot 10^{-3}$; $(H^+) \doteq 10^{-2}] \frac{10^{-5}}{13 \cdot 10^{-6}\,(5 \cdot 10^{-3})^2} \doteq 3 \cdot 10^4$ Minuten $\doteq$ 20 Tage, bei 0° C etwa 4 Jahre dauern. — Versuchsweise Annahmen, daß JO_3^- nicht mit H_2O_2, sondern mit dem Radikal HO_2 (siehe S. 592) reagiert, führten nicht zum Ziele. Es ist insbesondere der die Proportionalität unter Umständen weitaus über-

Welche nun auch diese J^- liefernde Reaktion sein mag, sie ist es sicherlich, die die positive Autokatalyse veranlaßt, mit der die JO_4^-—H_2O_2-Reaktion einsetzt, wobei sich alsbald, im Zuge der Ausbildung eines „quasi-stationären" Niveaus der Zwischenprodukte — J^- und offenbar auch J^+ (HJO) —, eine Gegenwirkung bemerkbar machen muß, zu Lasten der Umsetzung zwischen J^- und dem entstehenden Reaktionsprodukt JO_3^-.[12] [13] Das Ergebnis ist die beobachtete autokatalytische Verzögerung der positiven Autokatalyse, eine Superposition beschleunigender und verlangsamender Effekte. Die Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch künstlich zugesetztes Jodat entspringt offenbar der gleichen Ursache, dem $[J^-]$ vermindernden Einfluß von JO_3^-.

Im übrigen ist die Lage dieses quasistationären Niveaus keinesfalls nur durch den Widerstreit der beiden genannten Reaktionen bedingt, sondern durch das Neben- und Gegeneinander einer ganzen Reihe von Umsetzungen, die hier nicht näher angeführt seien, weil sie vielfach identisch sind mit jenen, die ich kürzlich[10] für das System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod ausführlich behandelt habe. Die zusätzliche Gegenwart von Überjodsäure im vorliegenden Falle macht das Reaktionenspiel noch sehr viel komplizierter, und so mag es verständlich sein, daß die Kinetik der Perjodat-Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion einer weiteren Klarstellung bedarf.

Zusammenfassung.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Perjodat und Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung wird auf Grund experimenteller Ergebnisse aufgezeigt. Es werden die mußmaßlichen Hauptzüge ihrer Kinetik erörtert, doch ein allseitig befriedigender Einblick ist zur Zeit nicht gewinnbar.

steigende Einfluß von H_2O_2, der durch keinen der in weitem Umfange versuchten kinetischen Ansätze gedeckt werden konnte.

[12] Eine Doppelrolle von JO_3^-, dahingehend, daß JO_3^- einerseits J^- liefert, anderseits verbraucht, würde erklären, daß mit steigendem Jodatzusatz dessen bremsende Wirkung gegen eine Grenze konvergiert (Abb. 3).

[13] Bei dem sich offenbar einstellenden Niveau der J^--Konzentration reagiert JO_3^- in bezug auf letztere Komponente nicht mono-, sondern bimolar [*E. Abel* und *K. Hilferding*, Z. physik. Chem. **136**, 186 (1928)]; dieser Sachverhalt erschwert die rechnerische Durchführung plausibel erscheinender kinetischer Ansätze in hohem Maße.

Über organische Molekülverbindungen und deren Polymorphie.

Von

H. Quehenberger.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

1924 gelang es *Hertel*[1] nachzuweisen, daß von vielen organischen Substanzpaaren Molekülverbindungen zu erhalten sind, die bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Farbe, verschiedene Löslichkeit und verschiedene Schmelzpunkte aufweisen. In kristallographischer (feinstruktureller),[2] phasentheoretischer[3] und thermochemischer[4] Hinsicht verhalten sich die beiden Formen derartiger Systeme wie zwei „allotrope" Modifikationen eines Stoffes. Schon früher (1907) hat *H. Hantzsch*[5] auf die Chromoisomerie hingewiesen und diesen Begriff phänomenologisch definiert. Wenn auch Chromoisomerie nach *C. Weygand*[6] nicht der Polymorphie gleichzusetzen ist, so stellt sie doch einen Übergang zwischen Isomerie und Polymorphismus dar.

In neuerer Zeit haben Untersuchungen von *A. Kofler*[7] weitere Einblicke in die Polymorphieverhältnisse organischer Molekülverbindungen gebracht. In einigen Fällen wurde ein Zusammenhang zwischen der

[1] *E. Hertel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1559 (1924); Liebigs Ann. Chem. **179**, 1451 (1926).

[2] *E. Hertel* und *Schneider*, Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 387 (1931).

[3] *E. Hertel* und *v. Cleef*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1545 (1928).

[4] *E. Hertel* und *H. Frank*, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 460 (1934).

[5] *A. Hantzsch*, Z. angew. Chem. **20**, 1889 (1907).

[6] *C. Weygand*, Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle. Leipzig. 1941.

[7] *A. Kofler*, Z. Elektrochem. **50**, 200 (1944). — *L.* und *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 718 (1943). — *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 363 (1941); **190**, 291 (1942).

Polymorphie der Molekülverbindung und derjenigen einer Komponente beobachtet, in anderen Fällen dagegen nicht.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde der Mikro-Schmelzpunktapparat von *L. Kofler*[8] verwendet. Die Schmelzpunkte wurden an mikroskopischen Präparaten zwischen Objektträger und Deckglas beobachtet.

Zur Auffindung und Untersuchung der im experimentellen Teil angegebenen Molekülverbindungen wurde die Kontaktmethode von *A. Kofler*[9] benützt. Sie erlaubt es, durch Beobachtung der Kontaktzone an einem einzigen mikroskopischen Präparat die eutektische Temperatur zweier Komponenten und bei Vorhandensein einer oder mehrerer Molekülverbindungen sowohl die verschiedenen Eutektika als auch die Schmelzpunkte der Molekülverbindungen in kürzester Zeit zu ermitteln. Ferner gestattet diese Arbeitsweise ein Erkennen und Beobachten der Polymorphie von Molekülverbindungen, wodurch auch die graphische Erfassung der instabilen Modifikationen ermöglicht wird.

E. Hertel[1] gelang es im Falle des komplexisomeren Systems 1-Brom-4-naphthylamin : 2,6-Dinitrophenol, nach präparativer Herstellung der Molekülverbindung die Schmelzpunkte der beiden Modifikationen in der von *Rheinbold*[10] angegebenen Weise in einem Schmelzdiagramm festzuhalten.

Bei Verwendung der Kontaktmethode[9] gestaltet sich in vielen Fällen die Thermoanalyse polymorpher Verbindungen wesentlich einfacher und eindeutiger.

Bei der Herstellung eines Kontaktpräparates wurde folgender Arbeitsgang eingehalten: Die höherschmelzende Substanz wird zum Schmelzen gebracht, so daß die Schmelze ungefähr die Hälfte des Raumes zwischen Objektträger und Deckglas einnimmt. Nach Erstarren der Schmelze durch Abkühlung wird die zweite Substanz an den Deckglasrand gegeben und einige Grade über ihren Schmelzpunkt erwärmt, wodurch dann die Schmelze in den noch freien Raum einfließt. In manchen Fällen empfiehlt es sich, das ganze Präparat anschließend durchzuschmelzen und einige Zeit bei dieser Temperatur liegen zu lassen, zumal wenn sich die Bildung der Molekülverbindung sehr träge vollzieht. Besteht eine starke Affinität zwischen den beiden Komponenten, so kommt es zu einer stürmischen Bildung der Molekülverbindung und es muß besonders vorsichtig gearbeitet werden.

Durch Beobachtung der Kontaktzone zweier Komponenten lassen sich auch polymorphe Systeme untersuchen. Für die Herstellung der instabilen Modifikationen von Molekülverbindungen gilt dieselbe Arbeitsweise, wie sie bei der Darstellung instabiler Formen einfacher chemischer

[8] *A.* und *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitäts-Verlag Wagner. 1948.
[9] *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 363 (1941).
[10] *H. Rheinbold*, J. prakt. Chem. (2) **3**, 242 (1925).

Substanzen verwendet wird.[8, 11] Daß auch organische Molekülverbindungen monotrop oder enantiotrop sein können, geht aus der Arbeit von *A. Kofler*[12] hervor.

Aufmerksam gemacht durch die Neigung des Nikotinsäureamids[13] zur Polymorphie, tauchte die Frage auf, ob dies eine allgemeine Eigenschaft der Säureamide ist. Um dies zu klären, wurden acht Säureamide mit je neun Carbonsäuren und je drei Phenolen untersucht. Es konnte bei allen so gewonnenen Molekülverbindungen keine Polymorphie unter den angewandten Versuchsbedingungen erkannt werden. Allerdings handelte es sich dabei durchwegs um saure Amide, wohingegen Nikotinsäureamid basischen Charakter besitzt. Es könnte eventuell also die basische Komponente des Nikotinsäureamids die Ursache für die häufige Bildung polymorpher Molekülverbindungen sein. Wahrscheinlicher ist jedoch für die Bildung polymorpher Molekülverbindungen des Nikotinsäureamids mit Säuren und Phenolen die Pyridinkomponente, wie z. B. Pyridinverbindungen[14] mit Phenolen lange schon bekannt sind.

Weiters konnten polymorphe Molekülverbindungen des Nikotinsäureamids mit folgenden Carbonsäuren festgestellt werden:

Nikotinsäureamid : p-Cresotinsäure (2 MV, 1 : 3, dimorph);

Nikotinsäureamid : m-Nitrobenzoesäure (3 MV, 1 : 4, dimorph);

Nikotinsäureamid : Zimtsäure (1 : 1, dimorph).

Eine große Neigung zu Molekülverbindungen und auch zur Polymorphie konnte weiters bei dreien der vier untersuchten Amine wahrgenommen werden, die auch jeweils mit neun verschiedenen Carbonsäuren und je drei verschiedenen Phenolen untersucht wurden. So gibt:

Benzidin mit Zimtsäure, MV 1 : 1, dimorph;

p-Phenylendiamin mit Hexadecandicarbonsäure eine trimorphe Molekülverbindung;

o-Phenylendiamin mit Pikrinsäure eine trimorphe Molekülverbindung;

p-Phenylendiamin mit p-Cresotinsäure, eine dimorphe Molekülverbindung;

o-Phenylendiamin mit p-Cresotinsäure drei Molekülverbindungen, 1 : 1, trimorph.

Die beiden Molekülverbindungen des Systems p-Phenylendiamin : Zimtsäure sind deshalb interessant, da bei bestimmten Versuchsbedingungen eine Molekülverbindung ausbleiben kann und eine aus der anderen entsteht. Außerdem konnten im System Benzidin : p-Nitrobenzoesäuremethylester zwei inhomogen schmelzende Molekülverbindungen, von denen MV 1 : 1 dimorph ist, festgestellt werden.

---

[11] *A. Kofler*, Mikrochem. **34**, 15 (1948).

[12] *A. Kofler*, Z. Elektrochem. **50**, 200 (1944).

[13] *L.* und *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 718 (1943).

[14] *W. H. Hatcher*, Chem. Zbl. **1918 I**, 338.

Die Systeme o-Phenylendiamin : Pikrinsäure und p-Phenylendiamin : p-Cresotinsäure wurden trotz ihrer polymorphen Molekülverbindungen nicht aufgenommen, da sich die Schmelzpunkte der einzelnen Modifikationen nicht bestimmen lassen.

Außerdem wurde Benzidin und Bromural mit je weiteren 75 Substanzen auf Molekülverbindungen untersucht.

Festgestellt wurde, daß trotz der großen Neigung des Harnstoffes zur Bildung von Molekülverbindungen seine Derivate [Bromural (Monobromisovalerianylharnstoff), Adalin (Bromdiäthylacetylharnstoff), Diäthylharnstoff] diese Fähigkeit kaum mehr und wenn, nur in einem viel geringeren Ausmaß besitzen, obwohl teilweise noch eine Aminogruppe frei wäre.

Ferner wurden auch einige bekannte, medizinisch verwendete Molekülverbindungen auf Polymorphismus untersucht. So z. B. Veramon, Isoamyläthylbarbitursäure (Hypnal), Pyramidon + Orthoform-Neu (m-Amido-p-oxybenzoesäuremethylester), Sarkosinanhydrid + Orthoform-Neu, Antipyrin + Orthoform-Neu. Diese Molekülverbindungen sind bereits von *P. Pfeiffer* und *E. Seidel*[15] ermittelt worden. Es konnte jedoch bei keiner eine Polymorphie beobachtet werden. Die Dimorphie von Trigemin ist bereits bekannt.[8] Sie konnte aber im Kontaktpräparat nicht nachgewiesen werden wegen der überaus großen Flüchtigkeit des Chloralhydrats.

In der folgenden Liste sind die zwischen neun Säureamiden und vier Aminen beobachteten Molekülverbindungen alphabetisch angeordnet. Weiters folgen die negativen Fälle, das heißt Fälle, bei denen die beiden Komponenten nicht unter Bildung einer Molekülverbindung reagieren, sondern nur ein Eutektikum bilden.

Bei Auftreten von Molekülverbindungen sind die Temperaturen der Eutektika und Schmelzpunkte sowie die Farbe angegeben.

Anschließend sind diejenigen Systeme zusammengefaßt, bei denen die Kontaktzone unter den angewandten Versuchsbedingungen (Impfen, Wärme, Kälte) nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Von den zwölf Systemen, von denen ein Zustandsdiagramm (mit + bezeichnet) aufgenommen wurde, wurden nur fünf aus Gründen der Platzersparnis veröffentlicht. Außerdem wurde aus demselben Grunde von der Veröffentlichung der genauen Versuchsbeschreibung Abstand genommen.

[15] *P. Pfeiffer*, Z. physik. Chem., Abt. A **137**, 107 (1928).

Liste der auf Molekülverbindungen und deren Polymorphie untersuchten Säureamide und Amine.[16]

Säureamide.

Substanzen	Schmelzpunkt der Molekülverbindungen und ihre Eutektika	Farbe
Benzamid:		
o-Cresotinsäure[17]	E_1 113, E_2 118, MV 120	
p-Cresotinsäure	E_1 102, E_2 112, MV 116	
m-Nitrobenzoesäure	E_1 119, E_2 114, E_3 116, E_4 115, MV 137	
Pikrinsäure	E_1 101, E_2 102, MV 111	gelb
Resorcin[18]	E_1 76, E_2 80,5, MV 88	
Salicylsäure	E_1 106, E_2 115, MV 118	
Bromural:		
Mesaconsäure	E_1 126, E_2 128, MV 134	
1-Oxy-3-äthoxybenzaldehyd	E_1 72, E_2 100, MV 101	
Pikrinsäure	E_1 109, E_2 129, MV 131	
n-Butyramid:		
Brenzkatechin	E_1 32, E_2 34, MV 35	
m-Nitrobenzoesäure	E_1 77, E_2 80, MV 84	
Nikotinsäureamid:		
o-Cresotinsäure	E_1 115, E_2 129, MV 144	
+ p-Cresotinsäure //	E_1 123, E_2 122, MV_1 124, E_3 123,5, MV_2 140, E_4 116,5, E_5 116, MV_1 II 117, E_6 104	
Hexadecandicarbonsäure	E_1 121, E_2 123,5, E_3 128, MV_1 129, MV_2 130,5	
+ m-Nitrobenzoesäure //	E_1 123, E_2 129, MV_1 131, E_3 133, MV_2 135, MV_3 150, E_4 124, E_5 121, $E_6 \sim 70$	
p-Nitrophenol	E_1 98, E_2 103, MV_1 110, E_3 113, MV_2 115, E_4 116, MV_3 126	gelb
Pikrinsäure	E_1 117, E_2 120, E_3 129, MV_1 129,5, MV_2 189	gelb
Salicylsäure	E_1 111, E_2 119, MV 136,5	
+ Zimtsäure //	E_1 95, E_2 96, MV_1 98,5, E_3 90, E_4 93, E_5 94,5, MV_1 II 96,5, E_6 88,5, E_7 80	
Propionamid:		
m-Nitrobenzoesäure	E_1 54, E_2 70, MV 74	
p-Nitrophenol	E_1 42, E_2 51, MV 58	
Salicylamid:		
o-Cresotinsäure	E_1 123, E_2 134, MV 136	
p-Cresotinsäure	E_1 111, E_2 116, MV 117	
m-Nitrobenzoesäure	E_1 121, E_2 122, MV 135	

[16] Zeichenerklärung: MV ?: Molekülverbindung schmilzt unter Zersetzung: MV_1 II: die instabile Modifikation der MV_1; +: von diesem System wurde ein Zustandsdiagramm aufgenommen; //: dimorphe MV, ///: trimorphe MV.

[17] *R. Kremann*, Mh. Chem. **39**, 441 (1918).

[18] *R. Kremann*, Mh. Chem. **39**, 441 (1918).

Substanzen	Schmelzpunkt der Molekülverbindungen und ihre Eutektika	Farbe
Pikrinsäure	E_1 99, E_2 104, MV 106	gelb
Sulfanylsäureamid:		
Pikrinsäure	E_1 119, E_2 147, MV 176	
	Amine.	
Benzidin:		
Aspirin	E_1 105, E_2 114, MV 252	
+ Azelainsäure	E_1 103, E_2 113, E_3 108, MV_1 114, MV_2 114,5, E_4 104	
Benzilsäure	E_1 116, E_2 145, MV 226	
Benzoesäure	E_1 96, E_2 101, MV 103	
+ Brenzkatechin	E_1 103, E_2 108, MV 148, E_3 106, E_4 101	
o-Cresotinsäure	E_1 109, E_2 136, MV_1 138, E_3 143, MV_2 151	
3,4-Dioxybenzaldehyd	E_1 102, E_2 110, MV ?	rot
2,5-Dioxybenzaldehyd	E_1 91, E_2 110, MV ?	rot
Glutaminsäure	E_1 119, E_2 126, MV 171	
Hexadecandicarbonsäure	E_1 117, E_2 119, MV 124	
Hippursäure	E_1 116, E_2 140, MV 146	
Korksäure	E_1 112, E_2 122, MV 124	
Lactophenin	E_1 106, E_2 108, MV 115	
d-l-Mandelsäure	E_1 73, E_2 119, MV 149	
Monochloressigsäure	E_1 44, E_2 118, E_3 135, MV_1 148, $MV_2 \approx 265$	
α-Naphthol	E_1 85, E_2 86, MV 98	
β-Naphthol	E_1 116, E_2 117, MV_1 132, E_3 130, MV_2 171	
+ m-Nitrobenzoesäure	E_1 139, E_2 157, E_3 114, MV_1 158,5, MV_2 160,5, E_4 111, E_5 109	gelb
o-Nitrobenzoesäure	E_1 120, E_2 138, MV 189	
m-Nitrobenzaldehyd	E_1 52, E_2 78, MV 129	braungelb
o-Nitrobenzaldehyd	E_1 36, E_2 82, MV 214	gelb
p-Nitrobenzaldehyd	E_1 92, E_2 103, MV ?	
+ p-Nitrobenzoesäure-methylester //	E_1 80, E_2 77, E_3 75, MV_1 I 89, MV_1 II 86, MV_2 102	
p-Nitrophenol	E_1 99, E_2 115, MV 151	
Pernocton	E_1 113, E_2 122, MV 142	
Phenylessigsäure	E_1 74, E_2 117, MV 126	
Phloroglucin	E_1 121, E_2 163, MV ?	
Pikrinsäure	E_1 106, E_2 119, MV ?	gelbbraun
Piperonal	E_1 31, E_2 74, MV ?	grüngelb
Pyrogallol	E_1 112, E_2 117, MV 143	
Pyrogallol-1,3-dimethyläther	E_1 47, E_2 93, MV 106	
m-Oxybenzaldehyd	E_1 89, E_2 109, MV 270	gelb
m-Oxybenzoesäure	E_1 118, E_2 148, MV 151	
+ Resorcin	E_1 106, E_2 114, MV 143, E_3 103, E_4 111, E_5 109	

Substanzen	Schmelzpunkt der Molekülverbindungen und ihre Eutektika	Farbe
Salicylsäure	E_1 112, E_2 147, MV 161	
o-Sulfobenzoesäure	E_1 66, E_2 111, MV ?	gelb
Tetradicarbonsäure	E_1 112, E_2 116, MV 122	
Trichloressigsäure	E_1 49, E_2 115, MV ?	
s-Trinitrobenzol	E_1 94, E_2 106, MV 131	dunkelviolett
s-Trinitrotoluol	E_1 66, E_2 90, MV 99	rotbraun
o-Vanillin	E_1 73, E_2 109, MV 212	gelbrot
+ Zimtsäure //	E_1 112, E_2 100, MV_1 I 113, E_3 108,5, E_4 98, MV_1 II 109, E_5 97	
o-Phenylendiamin:		
Brenzkatechin[19]	E_1 76, E_2 76, MV 84,5	
o-Cresotinsäure	E_1 91, E_2 123, MV 128	
+ p-Cresotinsäure //	E_1 96, E_2 111, MV_1 112, E_6 114, MV_2 II 116, E_4 116,5, MV_3 117, MV_2 I 123, E_5 92, E_7 110	
+ m-Nitrobenzoesäure	E_1 95, E_2 132, E_3 122, MV_1 133, MV_2 138	
p-Nitrophenol	E_1 68, E_2 84, MV 88	schwach gelb
Pikrinsäure ///	E_1 95, E_2 119, MV ?	
Resorcin[19]	E_1 45, E_2 47, MV 50	
Salicylsäure[20]	E_1 86, E_2 109, MV 116	
Zimtsäure[20]	E_1 86, E_2 94, MV 95,5	
p-Phenylendiamin:		
Azelainsäure	E_1 78, E_2 110, MV 112	
Brenzkatechin[19]	E_1 87,5, E_2 99, MV 108	
o-Cresotinsäure	E_1 107, E_2 140, E_3 141, MV_1 142, MV_2 148	
p-Cresotinsäure //	E_1 126, E_2 132, MV 172	
Hexadecandicarbonsäure ///	E_1 117, E_2 128, MV_1 I 130, E_3 112, E_4 122, MV_1 II 126, E_5 117, E_6 118, MV_1 III 120	
m-Nitrobenzoesäure	E_1 127, E_2 131,5, E_3 132, MV_1 136, MV_2 158,5, E_4 157,5, MV_3 163	
p-Nitrophenol	E_1 114, E_2 115, MV_1 122,5, E_3 123, MV_2 139	MV_1 = braun MV_2 = gelb
Resorcin[19]	E_1 94, E_2 102, MV 116	
Salicylsäure[20]	E_1 100, E_2 107, MV 137	
+ Zimtsäure	E_1 118, E_2 123, E_3 120, MV_1 125, MV_2 128, E_4 106	
Thiosinamin:		
Pikrinsäure	E_1 73, E_2 106, MV 162	gelb

Folgende Säureamide und Amine geben mit den angeführten Substanzen eine Molekülverbindung:

Benzamid: Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, p-Nitrophenol, Zimtsäure.

---

[19] *R. Kremann*, Mh. Chem. **39**, 505 (1918).
[20] *R. Kremann*, Mh. Chem. **46**, 193 (1925).

Bromural: Aconitsäure, Adenin, Allantoin, Alloxan, Anthranilsäure, Benzamid, Benzoesäure, Benzoesäurenaphthylester, Benzoesäurephenylester, Benzoesäuresulfonamid, Brombernsteinsäure, α-Bromstearinsäure, Caprinsäure, Chloralhydrat, Cholaninsäure, Chrysophansäure, Citronensäure, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), 3,4-Dioxybenzaldehyd, Gallussäure, Gluconsäurelacton, Glutaminsäure, Glykokoll, Harnsäure, Hexa-

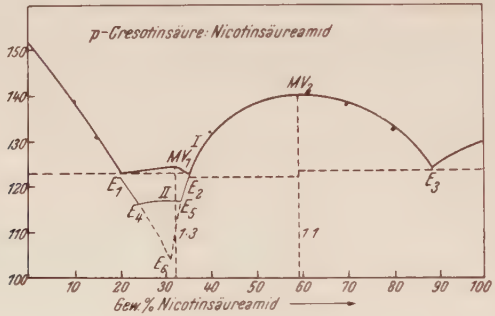


Abb. 1.

decandicarbonsäure, Hippursäure, Lactophenin, Lävulinsäure, d,l-Mandelsäure, m-, o- und p-Nitrobenzaldehyd, m- und o-Nitrobenzoesäure, m-, o- und p-Nitrophenol, Isopropyl-β-bromallylbarbitursäure (Noctal), Diäthylaminisopropylallylbarbitursäure (Numal), m-Oxybenzaldehyd, o- und p-

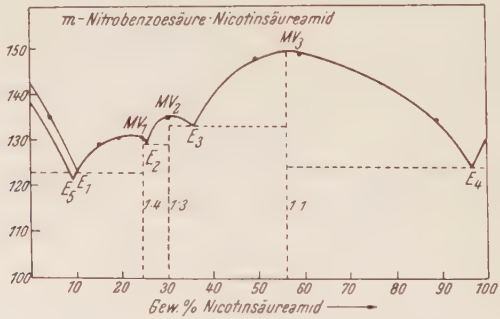


Abb. 2.

Oxybenzoesäure, Phenacetin, Phenol, Phenylessigsäure, Phloroglucin, Phthalsäure, Pimelinsäure, Piperonal, Pyrogallol-1,3-dimethyläther, Salicylsäureguajacolester (Guajakolsalol), Resorcin, Salicylsäure, Phenylsalicylat (Salol), Salicylsäureester des Acetyl-p-aminophenol (Salophen), Sandoptal, Sorbinsäure, o-Sulfibenzoesäure, Stearinsäure, Tartronsäure, Theobromin, Theophyllin, Thymolnaphthalin, Tricarballylsäure, Trichlorbuttersäure, Trichloressigsäure, d-Weinsäure, o-Vanillin, Veratrumaldehyd, Zimtsäure, Zimtsäureanhydrid, Zitakonsäure.

n-Butyramid: Azelainsäure, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure

(Dial), Hexadecandicarbonsäure, p-Nitrophenol, Pikrinsäure, Salicylsäure, Zimtsäure.

Nicotinsäureamid: Amidoacetanilid, Amidoazobenzol, p-Aminophenol, Anissäure, Antipyrin, Prontalbin.

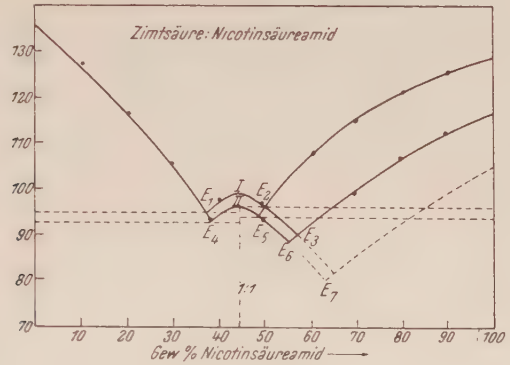


Abb. 3.

Propionamid: Azelainsäure, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, Pikrinsäure, Salicylsäure, Zimtsäure.

Salicylamid: Azelainsäure, Brenzkatechin, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, p-Nitrophenol, Resorcin, Salicylsäure, Zimtsäure.

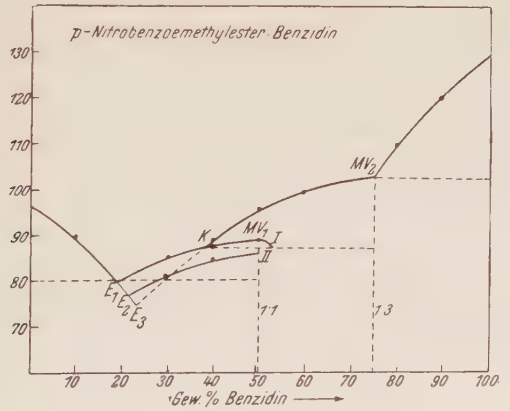


Abb. 4.

Sulfanylsäureamid: Azelainsäure, Brenzkatechin, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, m-Nitrobenzoesäure, p-Nitrophenol, Resorcin, Salicylsäure, Zimtsäure.

p-Toluolsulfonsäureamid: Azelainsäure, Brenzkatechin, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, m-Nitrobenzoesäure, p-Nitrophenol, Pikrinsäure, Resorcin, Salicylsäure, Zimtsäure.

Trichloracetamid: Azelainsäure, Brenzkatechin, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, m-Nitrobenzoesäure, p-Nitrophenol, Pikrinsäure, Resorcin, Salicylsäure, Zimtsäure.

Benzidin: Acetanilid, Amidoacetanilid, Amidoazobenzol, m- und o-Amidobenzoesäure, p-Amidobenzoesäure, Antipyrin, Azobenzol, Benzil, Benzylanilin, Benzoesäurenaphthylester, Benzoesäurephenylester, Brombernsteinsäure, Caprinsäure, Citronensäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Harnstoff, Mesaconsäure, α-Naphthylamin, β-Naphthylamin, Nicotinsäureamid, Nipabenzyl, Äthylester der p-Oxybenzoesäure (Nipagin A), Propylester der p-Oxybenzoesäure (Nipasol), Phenacetin, Phenanthren, p-Oxybenzoesäure, Salicylsäureguajacolester (Guajakolsalol), Salicylsäureester des Acetyl-p-aminophenols (Salophen), Sorbinsäure, Trichlorbuttersäure, d-Weinsäure, Xylolmoschus.

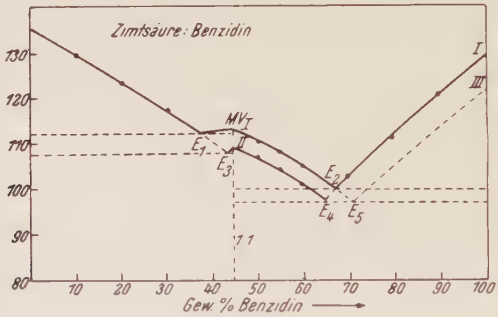


Abb. 5.

o-Phenylendiamin: Azelainsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure.

p-Phenylendiamin: Diallylbarbitursäure (Dial).

Thiosinamin: Azelainsäure, Brenzkatechin, o- und p-Cresotinsäure, Diallylbarbitursäure (Dial), Hexadecandicarbonsäure, m-Nitrobenzoesäure, p-Nitrophenol, Resorcin, Salicylsäure, Zimtsäure.

Bei folgenden Systemen konnte die Kontaktzone nicht zur Kristallisation gebracht werden:

Bromural: Monochloressigsäure; n-Butyramid: Resorcin; Nicotinsäureamid: Mandelsäure; Nicotinsäureamid: Resorcin; Propionamid: Brenzkatechin; Propionamid: Resorcin.

I. Nicotinsäureamid (N) : p-Cresotinsäure (C) (Abb. 1).

E_1 123, E_2 122, E_3 123,5, MV_1 I 124, MV_2 140, E_4 116,5, E_5 116, MV_1 II 117, E_6 106.

Gew.-% N:	0	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.:	151	138	130	123	123,5	132	138	140	137	132	124	129

MV_1 = 1 : 3 (32,7% N : 67,7% C).

MV_2 = 1 : 1 (59,3% N : 40,7% C).

II. Nicotinsäureamid (N) : m-Nitrobenzoesäure (Nb) (Abb. 2).

E_1 123, E_2 129, MV_1 131, E_3 133, MV_2 135, MV_3 150, E_4 124, E_5 121, E_6 70.

Gew.-% N:	0	5	10	15	20	30	35	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.	142	135	125	129	130	134,5	133,5	139	148	149	146	141	134	129

MV_1 = 1 : 4 (24,8% N : 75,2% Nb), MV_2 = 1 : 3 (30,7% N : 69,3% Nb),

$MV_3 = 1:1$ (57% N : 43% Nb).

III. Nicotinsäureamid (N) : Zimtsäure (Z) (Abb. 3).

E_1 95, E_2 96, MV_1 I 98,5, E_3 90, E_4 93, E_5 94,5, MV_1 II 96,5, E_6 88,5, E_7 80.

Gew.-% N:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp. der MV_1 I:	135	126	116	106	97	96	107	115	122	126	129
Schmp. der MV_1 II:					94	94	93	99	107		

$MV_1 = 1:1$ (45,19% N : 54,81% Z).

IV. Benzidin (B) : p-Nitrobenzoemethylester (N) (Abb. 4).

E_1 80, E_2 77, MV_1 I 89, MV_2 102, MV_1 II 86, E_3 75.

Gew.-% B:	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmp.:	96	90	81	85,5	89	95,5	99	101	110	120	129
Schmp. der MV_1 I:					88	89					
Schmp. der MV_2 II:				82	85						

$MV_1 = 1:1$ (50,33% B: 49,67% N).

$MV_2 = 1:3$ (75,33% B: 24,67% N).

V. Benzidin (B): Zimtsäure (Z) (Abb. 5).

E_1 112, E_2 100, MV_1 I 113, E_3 108, E_4 98, MV_1 II 109, E_5 97.

Gew.-% B:	0	10	20	30	40	45	50	55	60	70	80	90	100
Schmp. d. MV I:	135	129	123	117	112,5	113	110,5	108	105	102	111	120	129
Schmp. d. MV II:						108,5	107	104	101				

$MV = 1:1$ (44,5% B: 55,5% Z).

Die Untersuchungen der einzelnen Modifikationen erfolgten im Kontaktpräparat und im Flächenpräparat. Ein Gemisch beider die Molekülverbindung bildenden Komponenten im entsprechenden molaren Verhältnis wird zwischen Deckglas und Objektträger geschmolzen. Eventuell überflüssige Schmelze wird mit Hilfe von Filterpapier abgesaugt. Die Schmelze wird dann rasch zum Erstarren gebracht, je nachdem, zu welcher Modifikation man gelangen will. Nicht selten entstehen bei gleichen Abkühlungsbedingungen stabile und instabile Formen nebeneinander.

Nicht immer ist es möglich, die instabilen Modifikationen vor ihrer Umwandlung im Kontaktpräparat oder Flächenpräparat zum Schmelzen zu bringen. In solchen Fällen bereitet man sich am besten ein Abreißpräparat. Bei einem durchgeschmolzenen Flächenpräparat wird das Deckglas vor dem Auskristallisieren der Schmelze abgerissen, wodurch es zu einer Tröpfchenbildung der Schmelze kommt. Da nun diese Tröpfchen isoliert liegen und meist nur von einer Modifikation gebildet werden, gelingt es häufig, diese Modifikation abschmelzen zu sehen, da die Infektion mit einer anderen Modifikation wegen der isolierten Lage bei weitem nicht so groß ist wie sonst. Ein bestimmter Arbeitsgang, der sich für alle Systeme anwenden ließe, kann nicht aufgestellt werden, da jedes System Sonderheiten aufweist. Versuchsbedingungen, die bei einem System zur Erzeugung verschiedener Modifikationen führen, versagen bei einem anderen System vollkommen.

Nachdem man sich durch die Kontaktmethode über die Grundform des Diagramms Klarheit verschafft hat, werden an zweckmäßigen Gemischen der beiden Komponenten die Punkte der primären Kristallisation bestimmt[21].

Zusammenfassung.

Die Neigung des Nikotinsäureamids zur Bildung polymorpher Molekülverbindungen mit Carbonsäuren und Phenolen ist nicht durch das Säure-

[21] *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 363 (1941); Naturwiss. **31**, 53 (1943).

amid als solches, sondern durch die Pyridinkomponente bedingt; denn bei den acht Säureamiden, die mit je neun Carbonsäuren und je drei Phenolen auf Molekülverbindungen untersucht wurden, konnten unter den angewandten Versuchsbedingungen keine Polymorphie an den von ihnen gebildeten Molekülverbindungen beobachtet werden.

Es konnten weitere drei Molekülverbindungen des Nikotinsäureamids mit Carbonsäuren festgestellt werden.

Bei drei von vier Aminen, nämlich Benzidin, o-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin, die ebenfalls mit je neun Carbonsäuren und je drei Phenolen in Verbindung gebracht wurden, zeigte sich eine große Neigung zu Molekülverbindungen und auch zur Polymorphie. Benzidin und Bromural wurden mit je 75 weiteren Substanzen auf Molekülverbindungen geprüft.

Es wurde beobachtet, daß trotz der großen Tendenz des Harnstoffes zur Bildung von Molekülverbindungen seine Derivate (Bromural, Adalin, Diäthylharnstoff) diese Fähigkeit kaum mehr besitzen.

An den medizinisch verwendeten Molekülverbindungen Veramon, Isoamyläthylbarbitursäure (Hypnal), Pyramidon + Orthoform-Neu, Sarkosinanhydrid + Orthoform-Neu und Antipyrin + Orthoform-Neu trat kein Polymorphismus zutage.

Zur Konstitution des Calycanthins.

IV. Mitteilung[1]: Die Synthese der Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$.

Von

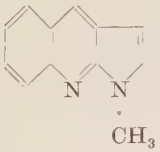
K. Eiter und **Maria Nagy.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

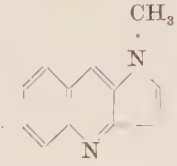
Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)

Die beim Abbau des Calycanthins mit Silberacetat erhaltene Base $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 115 bis 116° enthielt eine N-Methylgruppe, keine C-Methylgruppe und kein aktives H-Atom. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischem Medium konnte N-Oxalylanthranilsäure isoliert werden, wie der eine von uns *(K. E.)* bereits gezeigt hat; schließlich ließ das U.V.-Absorptionsspektrum vermuten, daß in der Abbaubase ein Chinolinderivat vorlag, von dem nur der Pyridinkern substituiert sein konnte. Nach diesen analytischen Ergebnissen konnte also ein Py-(N-Methyl)-pyrrochinolin vorliegen, von welchem theoretisch vier isomere Verbindungen denkbar waren, welche durch die Formelbilder I bis IV wiedergegeben sind.



I

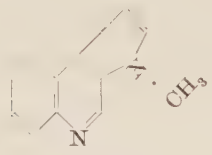


II

Um derartige N-substituierte Pyrrochinoline aufzubauen, sind theoretisch zwei Wege möglich: entweder man synthetisiert die entsprechenden Norverbindungen und methyliert diese, oder es wird der N-substituierte Pyrrolring ringsynthetisch aufgebaut.

[1] I. bis III. Mittlg., Mh. Chem. **79**, 11, 17, 22 (1948).

Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, daß die Norverbindungen 2-(N)-3-Pyrrochinolin (Schmp. 84 bis 85°) von *R. Robinson* und *G. Barger*[2] und das 2,3-(N)-Pyrrochinolin (Schmp. 226°) gleichfalls von *G. Barger* und *R. Robinson*[3] bereits beschrieben waren. Das 3-(N)-4-Pyrrochinolin scheint unseres Wissens in der Literatur nirgends auf, während die vierte isomere Norverbindung, nämlich das 4-(N)-3-Pyrrochinolin, von *H. de Diesbach, E. de Bie* und *F. Rubli*[4] beim Abbau eines Spaltstückes von „Cibagelb" erhalten und mit dem Schmp. 293 bis 294° beschrieben wurde.



III

IV

Im Hinblick auf die Erfahrungstatsache, daß durch Einführung einer Methylgruppe in die Pyrrol-Iminogruppe der Carboline der Schmelzpunkt wesentlich herabgesetzt wird, nahmen wir an, daß auch die Pyrrochinoline bei der Methylierung am Stickstoff ein ähnliches Schmelzpunktsverhalten zeigen würden. Es war deshalb wahrscheinlich, daß unserer Abbaubase vom Schmp. 115 bis 116° nicht die Formel I zuzusprechen war, da die entsprechende Norverbindung, das 2-(N)-3-Pyrrochinolin, den Schmp. 84 bis 85° besitzt. Es mußten also die Verbindungen II, III und IV synthetisiert werden, um das Problem klären zu können.

Wir begannen unsere Arbeiten mit der Synthese des 2,3-(N-Methyl)-pyrrochinolins (II). *G. Barger* und *R. Robinson*[3] stellten die Norverbindung ausgehend vom 3-Aminochinaldin dar, welches, mit Ameisensäure formyliert, in das 2,3-(N)-Pyrrochinolin überführt wurde. Das N-methylierte Derivat erhielten wir auf folgendem Weg: 3-Oxychinaldin, welches nach den Angaben von *P. Friedländer* und *C. F. Gohring*[5] erhalten wurde, besitzt nach diesen Autoren einen Schmelzpunkt von 260°. Unser 3-Oxychinaldin schmolz bei 269°. Zur Charakterisierung dieses Oxykörpers behandelten wir die Verbindung mit ätherischer Diazomethanlösung und erhielten 3-Methoxy-2-methylchinolin. Diese Verbindung wurde von *J. Tröger* und *E. Dunker*[6] aus 3-Oxychinaldin mit Jod-

[2] J. chem. Soc. London **103**, 1983 (1913).
[3] J. chem. Soc. London **1929**, 2947.
[4] Helv. chim. Acta **17**, 113 (1934).
[5] Ber. dtsch chem. Ges. **16**, 1833 (1883).
[6] J. prakt. Chem. **109**, 88 (1925).

methyl und Kalilauge dargestellt. Unser Methyläther schmolz bei 34 bis 35°.

3-Oxychinaldin setzten wir nach der Reaktion von *Bucherer* mit 33%iger wäßriger Methylaminlösung, welche mit schwefeliger Säure kalt gesättigt war, um und erhielten 3-N-Methylaminochinaldin. Dieses Amin wurde auch erhalten, indem wir 3-Oxychinaldin nur mit wäßriger Methylaminlösung erhitzt haben. Unter diesen Bedingungen konnte immer wieder reine Oxyverbindung zurückgewonnen werden. 3-Methylaminochinaldin wird nach *L. Schörning*[7] aus 3-Oxychinolin-4-carbonsäure dargestellt und mit dem Schmp. 93 bis 94° beschrieben. Diese Schmelzpunktsangabe scheint auf einem Irrtum zu beruhen; jedenfalls lag der Schmelzpunkt unserer Verbindung bei 61°. Das Pikrat jedoch schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben des D. R. P. bei 233°.

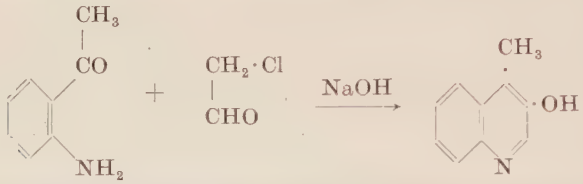
Durch Erhitzen des 3-Methylaminochinaldins mit 100%iger Ameisensäure entstand in quantitativer Ausbeute eine Formylverbindung, die beim Schmelzen mit wasserfreiem Zinkchlorid eine in Methanol stark blau fluoreszierende Base lieferte, die einen Schmp. von 147 bis 148° zeigte. Dieser Befund bestätigte unsere Arbeitshypothese, wonach auch in der Pyrrochinolinreihe die Einführung einer Methylgruppe in die Pyrrol-Iminogruppe eine Herabsetzung des Schmelzpunktes bewirkt. Das 3-(N-Methyl)-2-pyrrochinolin (II) war mit der Abbaubase vom Schmp. 115 bis 116° nicht identisch. Es war eine gegen Umlösen sehr empfindliche Substanz.

In diesem Stadium der Synthese der isomeren Pyrrochinoline hatten wir noch zwischen Formel III und IV zu wählen. Durch einen oxydativen Abbau der Verbindung $C_{12}H_{10}N_2$ mit konz. Salpetersäure hofften wir zur Entscheidung zu gelangen. Zur Überprüfung der Verwertbarkeit konz. Salpetersäure zum Abbau solcher Ringsysteme wurde 1-Methyl-2-carbolin damit behandelt und ein *x*-Bz-Nitro-1-methyl-2-carbolin erhalten.

H. Diesbach und Mitarbeiter[4] dagegen erhielten durch Salpetersäureoxydation des 4-(N)-3-Pyrrochinolins, welches die der Formel IV entsprechende Norverbindung ist, die 4-Oxychinolin-3-carbonsäure. Besaß unsere natürliche Abbaubase die Konstitution IV, so war mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls die 4-Oxychinolin-3-carbonsäure zu erwarten. Nach diesen Befunden entschlossen wir uns, die Base $C_{12}H_{10}N_2$ mit konz. Salpetersäure abzubauen. Wie im experimentellen Teil näher beschrieben, wurde eine Verbindung erhalten, welche einen Schmp. von 234° unter starkem Aufschäumen zeigte. Beim nochmaligen Erstarrenlassen oder vorsichtiger Sublimation im Hochvakuum war der Schmp. bei 229 bis 230° ohne Aufschäumen. Die Analyse sowohl der

[7] D. R. P. 630.769.

Verbindung vom Schmp. 234° (Aufsch.), als auch der Verbindung vom Schmp. 229 bis 230° (ohne Aufsch.) ergab auf die Formel $C_{10}H_9O_4N_3$ bzw. $C_{10}H_7O_4N_3$ stimmende Werte. Da die Substanz in siedender 1 n NaOH unlöslich war, konnte sie keine Oxycarbonsäure sein. Die Formel IV für unsere Abbaubase schied daher mit großer Wahrscheinlichkeit aus. Es blieb also noch das 3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin (III) zu synthetisieren. Dafür benötigten wir 3-Oxylepidin bzw. 3-Aminolepidin, die in der Literatur nicht aufscheinen. Wir versuchten deshalb, das 3-Oxy-4-methylchinolin durch Ringkondensation aus o-Aminoacetophenon und Chloracetaldehydhydrat nach dem unten angeführten Formelschema bei Gegenwart von Lauge darzustellen.

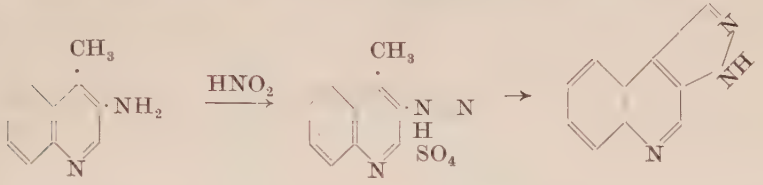


Das in äußerst schlechter Ausbeute entstehende Phenol hatte den Schmp. 197 bis 199° und zeigte in methylalkohol. Lösung blaue Fluoreszenz. Da größere Mengen des 3-Oxylepidins auf diesem Wege nicht darstellbar waren und die Herstellung von 3-Chlorlepidin nach den Angaben von *A. Pictet* und *R. Misner*[8] sowie *G. Magnanini*[9] ebenfalls mit geringen Ausbeuten verlief, stellten wir uns 3-Aminolepidin aus 3-Nitrolepidin[10] dar. Diesen Nitrokörper reduzierten wir sowohl mit Stannochlorid in konz. salzsaurer Lösung, als auch mit Ferrosulfat und Ammoniak zum 3-Amino-4-methylchinolin; es schmolz beim langsamen Erhitzen bei 90 bis 91°, nachdem es bei 45° fast völlig durchgeschmolzen und wieder erstarrt war. Die Verbindung war hygroskopisch und kristallisierte mit $^1/_2\,H_2O$; in verd. alkohol. Lösung fluoreszierte sie lebhaft blau.

Da die *Bucherer*-Reaktion ausgezeichnet zur Darstellung von N-methylierten Aminen aus den entsprechenden Oxyverbindungen verwendbar ist, versuchten wir durch die *Sandmeyer*sche Reaktion vom 3-Aminolepidin zum 3-Oxylepidin zu gelangen. Beim Diazotieren von 3-Aminolepidin und Eintropfen des Diazoniumsulfats in siedendes Wasser trat trotz längerem Kochen keine N_2-Entwicklung auf. Nach der Aufarbeitung erhielten wir wohl eine alkalilösliche Verbindung, die im Hochvakuum sublimierbar war und bei 224° schmolz, jedoch gab diese Substanz mit Ferrichlorid keine Phenolreaktion. Die Analyse bestätigte die Ver-

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1804 (1912).
[9] Gazz. chim. ital. **17**, 252 (1887).
[10] D. R. P. 335.197 (Badische Anilin- und Sodafabr.).

mutung, daß nach dem unten angeführten Formelschema ein 3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolin gebildet wurde. Die Tendenz zum Ringschluß zwischen der 3-Diazoniumgruppe und der in 4-Stellung befindlichen Methylgruppe ist also größer als die Abspaltung von Stickstoff und der Eintritt einer OH-Gruppe in Stellung 3 des Lepidins.

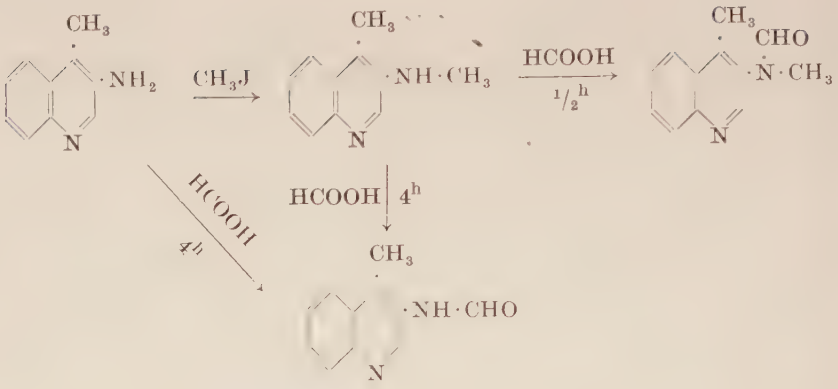


Zur Darstellung des für die Synthese erforderlichen 3-Methylaminolepidins wurde 3-Aminolepidin mit Jodmethyl in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Naturkupfer „C" erhitzt. Durch trockene Destillation des quartären Salzes im Hochvakuum erhielt man ein Gemisch von mono- und dimethylierten Basen, welches durch fraktionierte Destillation leicht zu trennen war. Das 3-Dimethylaminolepidin ist ein farbloses Öl, das nach den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen nur in geringer Menge entsteht und in Form seines Pikrats gekennzeichnet wurde. Das 3-Methylaminolepidin erhielten wir als kristallisierte Verbindung vom Schmp. 131,5°.

Bei der Formylierung des 3-Methylaminolepidins mit Ameisensäure während 4 Stunden erhielten wir eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 145° mit eigenartigem, im experimentellen Teil näher beschriebenem Schmelzpunktsverhalten, das auf Dimorphie zurückzuführen ist. Diese Substanz war nicht das von uns erwartete 3-N-Methyl-formylaminolepidin, sondern, wie die Analyse zeigte, ein 3-Formyl-aminolepidin. In der Tat war es identisch mit einer Formylverbindung, die durch 4stündiges Erhitzen von 3-Aminolepidin mit Ameisensäure erhalten wurde. Dieser überaus interessante Befund veranlaßte uns auch, 3-Dimethylaminolepidin unter den gleichen Versuchsbedingungen mit Ameisensäure zu behandeln; hierbei trat jedoch keine Entmethylierung ein. Die Verwendbarkeit der Ameisensäure zur Entmethylierung von N-Methylverbindungen ist zur Zeit Gegenstand weiterer Versuche.

Wurde 3-Methylaminolepidin nur $^1/_2$ Stunde mit wasserfreier Ameisensäure behandelt, so resultierte nach dem Aufarbeiten ein stark hygroskopisches Öl, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und dessen C, H-Bestimmung Werte ergab, die einem N-Formylmethylaminolepidin entsprachen.

Dieses 3-Formylmethyl-aminolepidin in größerer Menge rein herzustellen, war sehr schwierig; wir beschritten daher mit Erfolg den ersten, eingangs beschriebenen Weg zur Herstellung N-methylierter



Pyrrochinoline. 3-Formylamino-4-methylchinolin wurde zum 3-(N)-4-Pyrrochinolin ringgeschlossen. Die in der Literatur angeführten Kondensationsmittel, wie wasserfreies Zinkchlorid, $POCl_3$, P_2O_5 in höhersiedenden, indifferenten Lösungsmitteln führten nicht zum Ziel. Erst das Vermischen der Formylverbindung mit zirka der 10- bis 20fachen Menge P_2O_5 in Ansätzen zu 50 bis 100 mg Substanz und das Erhitzen auf 250 bis 260° lieferte uns in 10%iger Ausbeute das gesuchte 3-(N)-4-Pyrrochinolin vom Schmp. 232 bis 233°. Die Verbindung fluoreszierte in alkohol. Lösung lebhaft blau. Dieses Norprodukt unterwarfen wir der Methylierung mit Jodmethyl und Naturkupfer „C". Die trockene Destillation des quartären Salzes ergab ein Öl, das nach fraktionierter Destillation kristallisierte und den Schmp. 115 bis 116° besaß (III). Im Gemisch mit der aus Calycanthin durch Oxydation mit Silberacetat erhaltenen Base vom Schmp. 115 bis 116° trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

Die U. V.-Absorptionsspektren, die wir sowohl von der aus Calycanthin erhaltenen Abbaubase, als auch vom synthetischen 3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin aufgenommen haben, waren identisch. Die in der II. Mittlg. veröffentlichte Aufnahme des U. V.-Absorptionsspektrums der Abbaubase ist durch die in Abb. 1 gezeigte Kurve zu ersetzen. Das uns damals zur Verfügung stehende alte Plattenmaterial ließ außer den Hauptbanden bei 306 mμ und 245 mμ die Bande 335 mμ nicht erkennen.

Um über den Einfluß der Methylierung am Stickstoff auf das U. V.-Absorptionsspektrum etwas aussagen zu können, haben wir die entsprechende Norverbindung, das 3-(N)-4-Pyrrochinolin aufgenommen. Man sieht bei 330 mμ die erste Bande, die zweite bei 300 mμ und die dritte bei 239 mμ. Der Ersatz von =N—H durch =N—CH_3 bewirkte in unserem Falle eine geringe Verschiebung der Hauptbanden ins Langwellige. Schließlich haben wir noch das U. V.-Absorptionsspektrum des Calycanthins aufgenommen. Der einfache Kurvenverlauf mit zwei

Maxima bei 311 mμ und 252 mμ ist auffallend ähnlich dem des Yohimbins[11].

Die endgültige Klärung der Konstitution der Abbaubase gestattet es nun, die für das Calycanthin aufgestellten Konstitutionsformeln einer

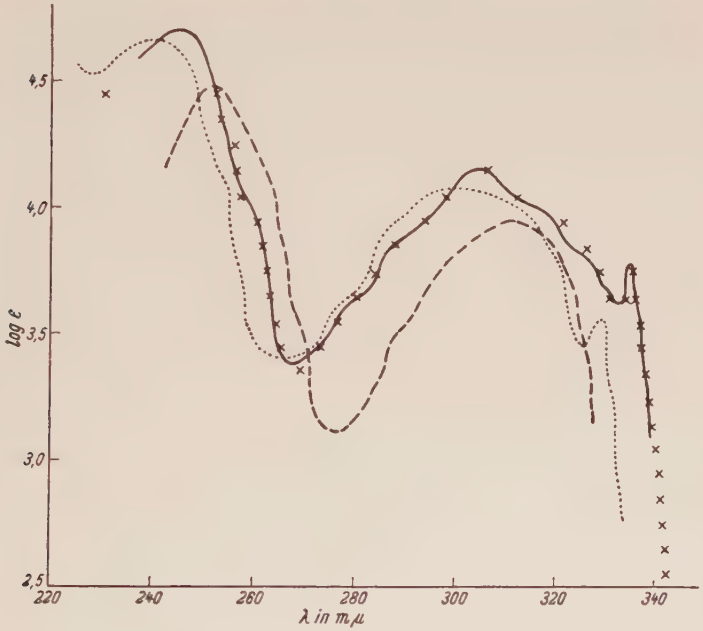
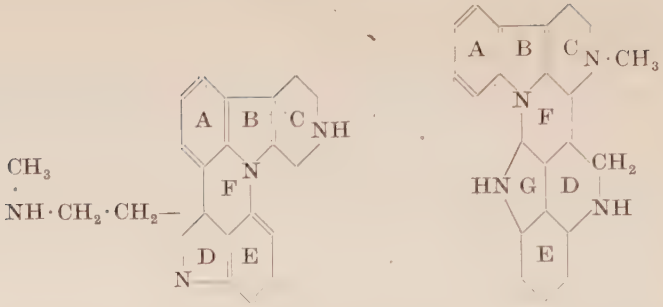


Abb. 1.

λ in mμ	in Dioxan		
	max I	max II	max III
— — — Calycanthin	311 ± 2	252 ± 2	
——— Abbaubase nat.	335 ± 2	306 ± 2	245 ± 2
× × × Abbaubase synt.	335 ± 2	306 ± 2	245 ± 2
..... 3-(N)-4-Pyrrochinolin .	330 ± 2	300 ± 2	239 ± 2

kritischen Betrachtung zu unterziehen. *G. Barger* und Mitarbeiter[12] stellten für Calycanthin die Formel V, die kanadischen Forscher *R. H. F. Manske* und Mitarbeiter[13] die Konstitutionsformel VI auf. Durch die letzte Arbeit dieser Autoren[14], in der sie das Calycanin, ein Abbauprodukt des Calycanthins, welches weitgehend das Grundskelett des Calycanthins enthalten soll, synthetisierten und mit Calycanin als nicht

[11] Liebigs Ann. Chem. **554**, 97 (1942).
[12] J. chem. Soc. London **1939**, 510.
[13] Canad. J. Res., Sect. A **17**, 293 (1939) und früher.
[14] Canad. J. Res., Sect. B **24**, 224 (1946).



V VI

identisch befunden haben, steht die Konstitutionsformel VI nicht mehr zur Diskussion. Von den englischen Forschern wurde beim pyrogenen Abbau des Calycanthins mit CaO eine Verbindung $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 183°, der sie die Konstitution eines 9-Methyl-3-carbolins zugeschrieben haben, erhalten. Die Konstitution dieses Abbaukörpers wurde jedoch durch Synthese nicht sichergestellt. Die kanadischen Forscher erhielten bei der Dehydrierung mit Selen bei 300° Norharman (3-Carbolin) vom Schmp. 187°. Wir konnten diese Versuche aus Materialmangel nicht nacharbeiten. Aus Formel V würde sich die Entstehung unserer Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 115 bis 116° (III) nur so erklären lassen, daß die Ringe A, B, C und D geöffnet werden und die N-Methylaminoäthyl-Seitenkette sich unter gleichzeitiger Dehydrierung nach Stellung 3 des Chinolins (Ring F) zum N-Methylpyrrolring schließt. Diese immerhin heftige Reaktionsweise ist für Silberacetat allerdings überraschend. Ob die von *G. Barger* und Mitarbeitern aufgefundene Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$ vom Schmp. 183° tatsächlich 9-Methyl-3-carbolin ist und sich beim Silberacetatabbau des Calycanthins der von uns skizzierte Reaktionsverlauf abspielt, darüber hoffen wir in Kürze berichten zu können.

Experimenteller Teil[15].

2-Methyl-3-oxychinolin, 3-Oxychinaldin.

Diese Verbindung wurde aus o-Nitrobenzaldehyd über o-Aminobenzaldehyd und Versetzen mit Chloraceton bei Gegenwart von Natronlauge erhalten.[5] Das 3-Oxychinaldin wurde über das Sulfat gereinigt, mit Ammonkarbonat zersetzt und das Phenol durch Umlösen aus Aceton und Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Die Substanz besaß den Schmp. 269°.

2-Methyl-3-methoxychinolin, 3-Methoxychinaldin.

0,1027 g 3-Oxychinaldin wurden mit 1 ccm Methanol und mit einer ätherischen Diazomethanlösung übergossen. Es trat alsbald N_2-Entwicklung

[15] Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Schmp. im Mikroschmelzpunktsapparat nach *L. Kofler* bestimmt. Genauigkeit (±) 1°.

ein. Nachdem über Nacht stehengelassen wurde, wurde wie üblich aufgearbeitet.

Bei 0,1 Torr destillierte von 80 bis 100° Luftbadtemp. ein farbloses Öl über, das kristallisierte und einen Schmp. von 34,5 bis 35° zeigte (Makro.). Ausbeute 0,0951 g.

$C_{11}H_{11}ON$. Ber. OCH_3 17,92. Gef. OCH_3 18,03.

2-Methyl-3-N-methylaminochinolin, 3-N-Methylaminochinaldin.

0,5 g 3-Oxychinaldin und 3 ccm 33%ige wäßrige Methylaminlösung wurden im zugeschmolzenen Bombenrohr 10 Stunden im siedenden Anilinbad erhitzt. Der Bombeninhalt ergab nach der Extraktion mit Äther einen Rückstand, der beim Destillieren im Vakuum von 0,4 Torr bei 70° Luftbadtemp. einen geringen Vorlauf von 0,0137 g Ausgangsmaterial und bei 140° ein zähes gelbes Öl ergab. Diese Substanz konnte kristallisiert erhalten werden und schmolz nach zweimaligem Hochvakuumdestillieren und Umlösen aus Äther-Petroläther unter Druck bei 61° (Makro.). Ausbeute 0,162 g.

Dieselbe Verbindung erhielt man durch Umsatz von 0,5 g 3-Oxychinaldin mit 1,5 ccm 33%iger wäßriger Methylaminlösung, die bei 0° mit SO_2 gesättigt war, und mit 2 ccm 33%iger wäßriger Methylaminlösung im Bombenrohr durch 3stündiges Erhitzen auf 180°. Nach dem Aufarbeiten betrug die Ausbeute an 3-N-Methylaminochinaldin 0,1579 g. Der bei der Fraktionierung auftretende Vorlauf von stark verunreinigtem 3-Oxychinaldin wog 0,0244 g.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76,70, H 7,02. Gef. C 76,45, H 7,02.

2-Methyl-3-N-methyl-formylaminochinolin.

0,5013 g 3-N-Methylaminochinaldin vom Schmp. 61° wurden mit 2,8 g frisch über P_2O_5 destillierter Ameisensäure $3^1/_2$ Stunden am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Eintragen in Wasser wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand ging bei 0,4 Torr und 130 bis 150° Luftbadtemp. als ein helles Öl über, das aus Äther-Petroläther in weißen, sternförmigen Kristallen anschießt; nach mehrmaligem Umlösen schmolz die Verbindung bei 70°. Ausbeute 0,4999 g.

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. C 71,99, H 6,04. Gef. C 72,00, H 6,23.

3-(N-Methyl)-2-pyrrochinolin.

0,1 g 3-N-Methylformylaminochinaldin wurden mit 1 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid 15 Min. im Metallbad auf 250° erhitzt, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und mit konz. NaOH versetzt. Nach der Extraktion mit Äther ergab der Rückstand bei der Destillation bei 0,4 Torr und 130° Luftbadtemp. einen Vorlauf von 3-N-Methylaminochinaldin, von 150 bis 180° sublimierte 3-(N-Methyl)-2-pyrrochinolin in wasserhellen, stark lichtbrechenden, würfeligen Kristallen, die nach wiederholtem Sublimieren einen Schmp. von 147 bis 148° zeigten. In alkoholischer Lösung fluoreszierte die Base stark blau; beim Umlösen aus Äther-Petroläther oder Methanol traten starke Substanzverluste infolge Bildung von dunkelgelben, harzigen Flocken auf. Ausbeute 26,9 mg. 40,5 mg 3-N-Methylaminochinaldin wurden zurückgewonnen.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,08, H 5,54. Gef. C 78,52, H 5,53.

Pikrat des 3-(N-Methyl)-2-pyrrochinolins.

Das in Methanol schwer lösliche orangegelbe Pikrat schmolz nach 2maligem Umlösen bei 245 bis 246°.

$C_{12}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52,56, H 3,18. Gef. C 53,30, H 3,62.

x-Bz-Nitro-1-methyl-2-carbolin.

0,047 g 1-Methyl-2-carbolin vom Schmp. 53° wurden am lebhaft siedenden Wasserbad in einer offenen Kristallisierschale mit 3,7 ccm konz. HNO_3 ($d = 1{,}4$), die vorher erwärmt wurde, versetzt und 5 Min. einwirken gelassen; hierauf wurden 7 ccm Wasser zugefügt und zur Trockene eingedampft. Während der Oxydation blieb die Lösung hellgelb, der Abdampfrückstand ließ sich aus verd. Alkohol oder Aceton umlösen und kristallisierte in gelben, im Hochvakuum destillierbaren Kristallen vom Schmp. 195 bis 196°. Ausbeute 0,0431 g.

$C_{12}H_9O_2N_3$. Ber. C 63,44, H 3,97. Gef. C 63,00, H 3,81.

Oxydation der Abbaubase $C_{12}H_{10}N_2$ mit konz. HNO_3 ($d = 1{,}4$).

100 mg der Base vom Schmp. 115 bis 116° wurden, wie oben angegeben, mit 7 ccm konz. HNO_3 5 Min. erhitzt, sodann mit 10 ccm Wasser versetzt. Die zuerst dunkelrote Lösung hellte sich nach 25 Min. auf und schied beim weiteren Eindampfen feine Kristallnadeln aus; zu diesem Zeitpunkt wurde mit wenig verd. Salpetersäure (1 : 1) versetzt, nochmals in der Wärme gelöst und kristallisieren gelassen, wobei feine, elfenbeinfarbene Nadeln ausfielen. Sie wurden abgesaugt, gewaschen und aus 40%iger Essigsäure umgelöst. Dieser neue Körper zeigte nach mehrstündigem Trocknen über P_2O_5 im Vakuum bei 100° einen Schmp. von 234° unter lebhaftem Aufschäumen. Nachdem alles geschmolzen war, erstarrte beim Abkühlen die Schmelze zu langen Nadeln, die bei der nochmaligen Schmelzpunktsbestimmung ohne Aufschäumen unscharf von 229 bis 230° schmolzen. Die Verbindung ließ sich bei 0,05 Torr und 180 bis 200° Luftbadtemp. sublimieren und zeigte hierauf einen Schmp. von 229 bis 230° ohne Aufschäumen. Sie ist in kochender 1 n NaOH unlöslich.

$C_{10}H_9O_4N_3$. Ber. C 51,06, H 3,86, N 17,87.

$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. C 51,50, H 3,03, N 18,02.

Sbst. v. Schmp. 234°. Gef. C 51,02, H 3,26, N 18,21.

Sbst. v. Schmp. 229 bis 230°. Gef. C 50,83, H 3,82.

3-Oxy-4-methylchinolin, 3-Oxylepidin.

2 g o-Aminoacetophenon wurden mit 2,85 g Chloracetaldehydhydrat in 100 ccm Wasser mit 100 ccm 9%iger NaOH-Lösung verschlossen 3 Tage unter öfterem Schütteln stehengelassen. Die mit Äther extrahierte Lösung wurde mit CO_2 gesättigt und abermals im Extraktor mit Äther ausgezogen. Der Ätherrückstand ergab bei der Sublimation bei 0,4 Torr und 130° Luftbadtemp. 0,02 g eines Oxykörpers, der nach mehrmaligem Sublimieren einen Schmp. von 199° zeigte. Die Substanz war in Äther sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Lauge und zeigte in wäßriger und alkohol. Lösung blaue Fluoreszenz. Die Ausbeuten konnten weder durch Veränderung der

Reaktionszeit noch durch Variation der Alkalikonzentration wesentlich verbessert werden.

$C_{10}H_9ON$. Ber. C 75,47, H 5,70. Gef. C 75,50, H 6,43.

3-Amino-4-methylchinolin, 3-Aminolepidin.

1 g 3-Nitrolepidin, aus o-Aminoacetophenon und Methazonsäure (Oxim des Nitroacetaldehyds)[10] bereitet (Schmp. 120°), wurde in 10 ccm konz. HCl gelöst und mit einer Lösung von 7,5 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 10 ccm konz. HCl portionenweise versetzt. Durch weiteres $^1/_2$stündiges Erwärmen am Wasserbade wurde die Reaktion vollendet, mit konz. Natronlauge stark alkalisiert und mit Äther extrahiert. Bei der Destillation ging bei 0,4 Torr und 120 bis 130° Luftbadtemp. ein farbloses Öl über, das aus Äther-Petroläther in prachtvollen, weißen Nadeln kristallisierte. Die Substanz zeigte in verdünnt alkoholischer Lösung starke blaue Fluoreszenz. Sie ist in Äther löslich, leicht löslich auch in Alkohol. Die Ausbeute betrug 0,8083 g. Bei der Mikroschmelzpunktsbestimmung zeigte die Substanz bei 45 bis 50° starkes Sintern, erstarrte beim weiteren Erhitzen wieder vollständig und schmolz scharf bei 91°. Sie war hygroskopisch und kristallisierte mit $^1/_2\,H_2O$.

Bei der Reduktion des 3-Nitrolepidins mit Fe^{II}-Sulfat und Ammoniak wurde 3-Aminolepidin in gleichen Ausbeuten wie bei obigem Versuch erhalten.

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 75,91, H 6,37. Gef. C 75,81, H 6,34.

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot {}^1/_2\,H_2O$. Ber. C 71,83, H 6,63. Gef. C 71,80, H 6,59.

Pikrat des 3-Amino-4-methylchinolins.

Die mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzte Ätherlösung des 3-Aminolepidins ergab ein Pikrat, welches zweimal aus Methanol umgelöst in gelben Nädelchen vom Schmp. 203 bis 204° (u. Zers.) kristallisierte.

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 49,61, H 3,38. Gef. C 49,53, H 3,76.

3-Acetamino-4-methylchinolin.

0,1 g 3-Aminolepidin wurden in zirka 5 ccm abs. Äther gelöst und langsam mit einer Lösung von 0,5 ccm frisch destilliertem Acetylchlorid in 5 ccm Äther versetzt; es schied sich ein gelber Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde auf Eis gegossen, mit verd. Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Abdampfrückstand ergab bei 0,4 Torr und 200° Luftbadtemp. neben 0,0182 g unverändertem Amin 0,0866 g eines weißen Sublimats vom Schmp. 206°.

$C_{12}H_9ON_3$. Ber. C 68,24, H 4,29. Gef. C 67,95, H 4,19.

3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolin.

0,39 g 3-Aminolepidin wurden in 7 ccm 2 n-H_2SO_4 gelöst und unter Eiskühlung mit einer eiskalten konz. Lösung von Natriumnitrit unter Rühren tropfenweise versetzt, bis nach kurzem Stehen mit Jodstärkepapier freie salpetrige Säure nachgewiesen werden konnte. Nach $^1/_2$stündigem Stehen wurde die Lösung des Diazoniumsalzes in 250 ccm siedendes Wasser eingetropft; es trat hierbei fast keine Stickstoffentwicklung auf. Es wurde mit Lauge alkalisch gemacht, filtriert, mit CO_2 gesättigt und mit Äther im Extraktor extrahiert. Bei der darauffolgenden Hochvakuumsublimation ging bei 0,4 Torr und 120 bis 130° Luftbadtemp. ein geringer Vorlauf über, bei 160° sublimierte eine weiße kristallisierte Verbindung, die in Äther schwer, in Alkohol und Lauge leicht löslich war. Aus Aceton umgelöst und mehrmals sublimiert, schmolz das 3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolin bei 223,5°. Mit Ferrichlorid gab die Substanz keine Farbreaktion.

$C_{10}H_7N_3$. Ber. C 70,83, H 4,14. Gef. C 70,90, H 4,16.

Acetylierung des 3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolins.

20 mg des oben erhaltenen 3-(N)-4-(Pyrazolo-4′,5′)-chinolins wurden mit 2 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden bei 140° gekocht, das überschüssige Anhydrid im Vakuum abgedampft und bei 0,4 Torr destilliert. Von 110 bis 120° Luftbadtemp. ging eine weiße Verbindung über, die nach öfterem Sublimieren von 167 bis 168° schmolz.

$C_{12}H_9ON_3$. Ber. C 68,24, H 4,29. Gef. C 67,95, H 4,19.

3-N-Methylamino-4-methylchinolin und 3-N-Dimethylamino-4-methylchinolin.

0,4 g 3-Aminolepidin wurden mit 0,01 g Naturkupfer „C", 0,01 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat und 2 ccm Jodmethyl im Bombenrohr 4 Stunden im siedenden Brombenzolbad erhitzt. Das überschüssige Jodmethyl wurde verdampft und das quartäre Salz bei 0,5 Torr und 200 bis 250° Luftbadtemp. der trockenen Destillation unterworfen. Man erhält ein dunkelgelbes Öl, das bei anschließender fraktionierter Destillation zwei Fraktionen ergab, von denen das 3-Dimethylaminolepidin bei 80° Luftbadtemp. als farbloses, nicht kristallisierendes Öl (0,0059 g) und das Monomethylaminolepidin bei 120° in schwach gelb gefärbten Kristallen übergeht (0,2725 g).

Pikrat des 3-Dimethylamino-4-methylchinolins.

Zur Charakterisierung des dimethylierten 3-Aminolepidins wurde das farblose Öl in sein Pikrat überführt, welches aus Methanol in gelben Nadeln kristallisiert. Schmp. 209 bis 210° (u. Zers.).

$C_{12}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 51,79, H 4,11. Gef. C 51,75, H 4,52.

Das 3-N-Methylaminolepidin wurde über das schwer lösliche gelbe Hydrochlorid gereinigt und zeigte nach 3maligem Umlösen aus Äther-Petroläther

und anschließender Hochvakuumdestillation den Schmp. von 131,5°. In alkohol. Lösung fluoreszierte die Verbindung blau.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76,71, H 7,02. Gef. C 76,45, H 7,33.

3-(N-Methyl-acetyl)-4-methylchinolin.

0,0154 g 3-Methylaminolepidin wurden mit 0,5 ccm frisch destilliertem Acetanhydrid 2 Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Anhydrids im Vakuum verblieb ein Öl, das bei 0,5 Torr und 110 bis 120° Luftbadtemp. weiß sublimierte und aus Äther-Petroläther umgelöst, den Schmp. 111° besaß.

$C_{13}H_{14}ON_2$. Ber. C 72,87, H 6,59. Gef. C 72,90, H 6,63.

Formylierung von 3-N-Methylamino-4-methylchinolin mit wasserfreier Ameisensäure.

0,16 g 3-Monomethylaminolepidin wurden am Rückflußkühler mit 1 ccm wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden im Metallbad zum gelinden Sieden erhitzt, in Wasser eingetragen, mit Sodalösung alkalisiert und mit Äther extrahiert. Bei 0,4 Torr ging von 140 bis 150° Luftbadtemp. ein zähes, gelbes Öl über, welches aus Benzol umgelöst, in weißen, prächtigen Kristalldrusen anschießt. Diese Verbindung ist in Äther, Chloroform und Benzol schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und heißem Chloroform; in alkohol. Lösung fluoreszierte sie blau. Die Substanz schmolz bei 61° fast durch, erstarrte beim weiteren Erhitzen vollständig, bei 118 bis 120° trat abermals Schmelzen ein, worauf bei 123° aus der Schmelze lange Spieße anschossen, die schließlich bei 145° scharf schmolzen. Ließ man diese Schmelze durch Abkühlen erstarren und bestimmte hierauf wieder den Schmelzpunkt, so schmolz die Verbindung nur bei 145°. Wurde die Substanz im Vakuum in eine Kapillare destilliert, diese abgeschmolzen und von dem nun erstarrten Öl der Schmelzpunkt bestimmt, so zeigte die Verbindung von 118 bis 120° schwaches Sintern, worauf sie bei 145° scharf schmolz. Die Substanz war hygroskopisch und kristallisierte mit 1 Mol Kristallwasser. Ausbeute 0,13 g.

$C_{11}H_{10}ON_2 \cdot 1\,H_2O$. Ber. C 64,68, H 5,93. Gef. C 64,74, H 6,00.

Diese Verbindung wurde auch durch Formylierung von 3-Aminolepidin mit wasserfreier Ameisensäure erhalten, und zwar wurden 0,1 g 3-Aminolepidin unter den oben angegebenen Bedingungen formyliert; man erhielt in quantitativer Ausbeute ein bei 0,4 Torr und 140 bis 150° Luftbadtemp. übergehendes gelbes Öl, das aus Benzol umgelöst, bei 61° und 118 bis 120° Umwandlungspunkte zeigte und bei 145° schmolz. Im Gemisch mit der aus 3-N-Methylaminolepidin erhaltenen Formylverbindung zeigte sich keine Schmelzpunktsdepression.

Pikrat des 3-N-Formylaminolepidins.

Aus Methylalkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 210 bis 214°.

$C_{11}H_{10}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 49,16, H 3,15. Gef. C 49,93, H 3,20.

0,081 g 3-N-Methylaminolepidin wurden in 1 ccm wasserfreier Ameisensäure $^1/_2$ Stunde im Metallbad zum Sieden erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Bei der Destillation bei 0,4 Torr gingen bei 110° 0,052 g eines farblosen, dünnflüssigen, stark lichtbrechenden Öles über und bei 140° Luftbadtemp. 0,006 g eines gelben Öles. Der Vorlauf war leicht löslich in Äther und stark hygroskopisch. Es ist dies die Formylverbindung des 3-N-Methylaminolepidins. Das Öl wurde in eine Kapillare destilliert, zugeschmolzen und aus dieser zur Verbrennung gebracht.

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. C 71,99, H 6,04. Gef. C 72,38, H 6,11.

3-(N)-4-Pyrrochinolin.

87,3 mg über P_2O_5 getrocknetes 3-N-Formylaminolepidin wurden im Kugelrohr mit der 10fachen Menge Phosphorpentoxyd innig vermischt und im Vakuum 35 Min. im Metallbad auf 250 bis 260° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit Eiswasser versetzt, mit verd. Salzsäure am Wasserbade zur Spaltung etwa nicht umgesetzten Ausgangsmaterials erwärmt — das sich sonst bei Nichteinhaltung dieser Arbeitsweise später durch fraktionierte Destillation nur äußerst schwer abtrennen läßt — und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Es empfiehlt sich, den dabei ausgeschiedenen dunkelbraunen Niederschlag abzufiltrieren und gesondert aufzuarbeiten; das Filtrat wurde mit Äther extrahiert und der Abdampfrückstand bei 0,05 Torr sublimiert. Von 110 bis 170° Luftbadtemp. sublimierten prächtige, weiße Nädelchen. Bei der Destillation des vorher abgesaugten und getrockneten dunkelbraunen Niederschlages im Hochvakuum wurde ebenfalls noch eine geringe Menge des 3-(N)-4-Pyrrochinolins erhalten. Es schmolz bei 233°, war in Äther sehr schwer, in Alkohol mit blauer Fluoreszenz leicht löslich. Es wurde aus Methanol Äther-Petroläther umgelöst. Ausbeute 10,8 mg. 32 mg 3-Aminolepidin wurden zurückgewonnen.

$C_{11}H_8N_2$. Ber. C 78,75, H 4,80. Gef. C 78,25, H 5,10.

3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin.

50,2 mg der Norverbindung, 0,5 ccm Jodmethyl und 0,5 mg Naturkupfer „C" wurden im Bombenrohr 10 Stunden auf 155° erhitzt, das überschüssige Jodmethyl verdampft und das zurückbleibende quartäre Salz bei 0,05 Torr und 230° Luftbadtemp. zersetzt. Es ging ein fast farbloses Öl über, das über Nacht erstarrte und 24,2 mg wog. Nach

nochmaliger fraktionierter Destillation gingen von 120 bis 140° Luftbadtemp. 19,4 mg Vorlauf neben sehr wenig Ausgangsmaterial über. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther kristallisierte das 3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin in farblosen, blättrigen Nadeln. Schmp. 115 bis 116°. Der Mischschmp. mit der Abbaubase des Calycanthins vom Schmp. 115 bis 116° lag bei 115 bis 116°. Die Verbindungen waren daher identisch. Das 3-(N-Methyl)-4-pyrrochinolin zeigt in Dioxan bei der Bestrahlung mit U. V.-Licht gegenüber der natürlichen Abbaubase nur sehr schwache blaue Fluoreszenz.

$C_{12}H_{10}N_2$. Ber. C 79,08, H 5,54. Gef. C 79,19. H 5,44.

Über das Bauprinzip der Seitenketten der Ligninsulfosäuren.

IV. Mitteilung zum Nachweis einer Coniferylaldehydstruktur[1].

Von

K. Kratzl und **F. Rettenbacher.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

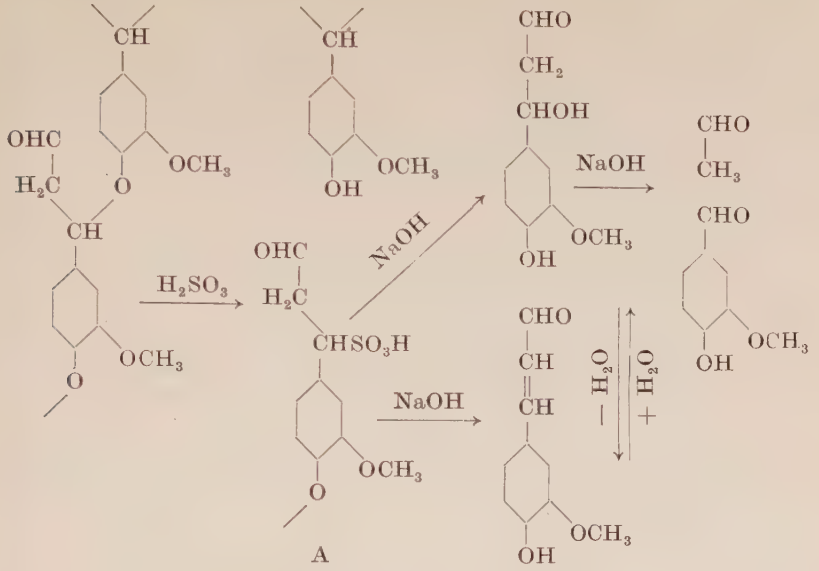
In den vorangegangenen Mitteilungen[2] wurde berichtet, daß bei Hydrolyse von Modellsubstanzen für die Ligninsulfosäure nur solche Sulfosäuren durch Alkali allein zu Aldehyden aufgespalten werden, die sich von Aldolen ableiten. Damit wurde die Hypothese von *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*, daß in der Ligninsulfosäure eine solche Gruppierung vorhanden sei, gestützt.

Da die Ligninsulfosäure das einzige Ligninpräparat ist, welches durch Alkali allein in größeren Mengen zu Vanillin aufgespalten wird, wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß im Lignin eine gegen Alkali stabile Bindung durch Sulfitierung in eine Sulfosäure des reversibel spaltbaren Aldoltypus umgewandelt wird.

Auf Grund dieser Überlegungen ließ sich eine gewisse Auswahl der Kondensationsschemen für Lignin treffen. Als wahrscheinlichste der von *K. Freudenberg* diskutierten Formulierungen wurde eine ätherartige Kondensation des Coniferylaldehyds angenommen. Diese müßte durch Sulfitierung und alkalische Hydrolyse der gebildeten Sulfosäure *Vanillin* und *Acetaldehyd* ergeben:

[1] Diese Arbeit wurde mit Mitteln der Österr. Ges. f. Holzforschung durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2] a) *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. **78**, 376 (1948). — b) *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 392 (1948). — c) *K. Kratzl* und *I. Khautz*, Mh. Chem. **78**, 406 (1948). — d) *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 143 (1948). — e) *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948).



Eine Ätherbindung dieser Art, entstanden durch Anlagerung von Phenolhydroxyl an ein konjugiertes C=C—C=O-System dürfte aber recht labil sein und würde auch wahrscheinlich mit Alkali allein gespalten werden. Verläuft dann die reversible Aldolspaltung des konjugierten Systems schneller als dessen Polymerisation, so müßte man beim Vorliegen einer solchen einfachen Bindungsart beim Holzaufschluß mit Alkali Vanillin in größeren Mengen finden, was aber nicht der Fall ist. Durch die angegebene Bindungsart ist somit nicht gesagt, daß diese Formulierung die richtige ist, sie erscheint mir wahrscheinlicher als die anderen Typen der *Freudenberg*schen Ligninschemen mit Acyloincharakter bzw. C—C-kondensierten Systemen.

Schließlich sei noch auf die in der zweiten Arbeit dieser Reihe[2b] diskutierte Möglichkeit, die Stabilisierung der Seitenkettengruppierung gegen Alkali durch Umlagerungsreaktionen zu erklären, hingewiesen.

Allerdings deuten die Farbreaktionen des Lignins (*Wiesner*sche Phloroglucin-Salzsäurereaktion, Anilinsulfatreaktion sowie die Reaktion mit p-Aminophenylglycinsäure usw.) darauf hin, daß auch eine freie oder durch Säure leicht frei zu machende bzw. umzuwandelnde Gruppierung im nativen Lignin vorhanden ist, die einer Coniferylaldehydseitenkette entspricht. Nach eigenen Versuchen[3] gibt nämlich nur Coniferylaldehyd bzw. sein Methyläther auch in großer Verdünnung (10^{-6} molar) die intensive violettrote Phloroglucinreaktion, deren Absorptionsspektrum

[3] *K. Kratzl*, unveröffentlicht.

einen charakteristischen Verlauf aufweist. Dieser ist deutlich verschieden von den Spektren der Farbreaktionen anderer Modellsubstanzen (z. B. Vanillin, α-Oxypropioguajacon, Zimtaldehyd usw.). In neuester Zeit[4] hat *E. Adler* in einer Kurzmitteilung die gleiche Beobachtung publiziert, so daß wir diese Resultate nur bestätigen können.

Diese mehr oder minder freie Coniferylgruppe würde dann analog der Sulfitierung des Zimtaldehyds rasch mit Sulfit reagieren und eine Coniferylaldehydhydrosulfosäure bilden. Diese Reaktion tritt nach eigenen Versuchen schon unterhalb 70° ein, denn die Farbreaktionen des Holzes verschwinden nach Behandlung des Holzes mit Sulfit, obwohl sowohl der Ligningehalt, als auch das morphologische Bild nicht wesentlich verändert wird. Behandelt man die sulfitierten Hölzer (Fichte und Buche) mit verdünnter NaOH durch einige Minuten, wird Sulfit abgespalten und die Farbreaktionen treten in früherer Intensität wieder auf.

Das primäre Stadium der Reaktion des Lignins mit Sulfit im technischen Aufschluß erscheint somit die Abdeckung der noch freien Coniferylaldehydgruppen zu sein.

Weiters läßt sich diese Gruppierung im Holzverband mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin abdecken. Diese Maskierung kann aber nicht mehr so leicht durch Alkali aufgehoben werden.

Oxydiert man die empfindliche Seitenkette des Coniferylaldehyds mit Salpetersäure, so büßt sie die Fähigkeit, die *Wiesner*sche Reaktion zu geben, ein; in gleicher Weise reagiert auch natives Lignin im mikroskopischen Schnitt, wie *G. Jayme*[5] beobachtete.

Nach den elektrochemischen Messungen von *Qu. P. Peniston* und *J. L. McCarthy*[6] sind in der Ligninsulfosäure keine freien Phenolgruppen vorhanden — sie werden erst durch Behandlung mit Alkali gebildet. *G. Aulin-Erdtmann* und Mitarbeiter[7] fanden durch spektroskopische Meßmethodik (UV), daß die Sulfitierung von Ligninsulfosäure keine wesentliche Änderung im Absorptionsspektrum verursacht. Sie lehnen deshalb die Ansicht, daß während der Sulfitierung weitere freie phenolische Gruppen gebildet werden, ab. Die Abdeckung eines Teiles der Phenolgruppen in der Ligninsulfosäure kann aber nur sehr labil sein, denn mit chemischen Methoden lassen sie sich nachweisen. Gerade die milde Methylierungsmethode, die *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*[8] anwandten,

[4] *E. Adler, K. J. Björkqvist* und *S. Häggroth*, Acta chem. scand. **2**, 93 (1948). — *E. Adler* und *L. Ellmer*, ebenda **2**, 839 (1948).

[5] *G. Jayme* und *M. Harders-Steinhäuser*, Holzforschung **1**, 33 (1947).

[6] *Qu. P. Peniston* und *J. L. McCarthy*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1329 (1948).

[7] *G. Aulin-Erdtmann, H. Björkmann, H. Erdtmann* und *S. E. Hägglund*, Särtryckur Svensk. Papp. **50**, 81 (1947).

[8] *H. Hibbert* und *G. H. Tomlinson*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345, 348

unterstützt diese Vorstellung. Die Spaltung der so methylierten Ligninsulfosäure zu Veratrumaldehyd brachte dann den Beweis, daß diese phenolische Hydroxylgruppe in p-Stellung vorhanden gewesen ist. Weiters fanden die Autoren, daß die Abspaltung des Veratrumaldehyds erst nach mehreren Stunden beginnt. Sie vermuteten, daß diese Anlaufzeit zur Ausbildung eines Aldols (Abspaltung der Sulfogruppe) notwendig sei.

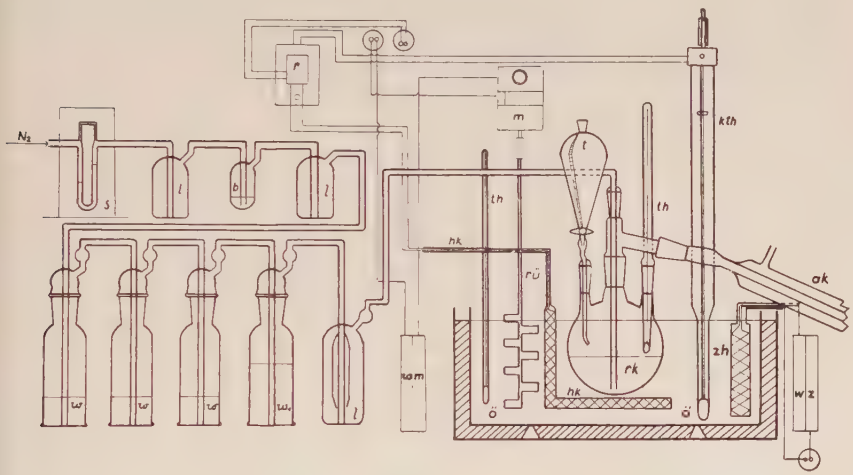


Abb. 1. Im Ölthermostaten (*ö*), der auf 140° elektrisch geheizt ist, wird in einem dreifach tubulierten Normalschliffkolben (*rk*) die Hydrolyse durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit des gereinigten Stickstoffstromes wird durch einen Strömungsmesser (*s*) konstant gehalten. Aus dem Tropftrichter (*t*) läßt man soviel Wasser zutropfen, wie abdestilliert. Im Destillat wird der Aldehyd nach den entsprechenden Zeiten durch m-Nitrobenzhydrazid (m-Nbh) bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (2,4-Dn) gefällt und quantitativ bestimmt.

Im folgenden sollen nun unsere Untersuchungen über den quantitativen Verlauf dieser Spaltungsreaktionen an Modellsubstanzen mitgeteilt werden.

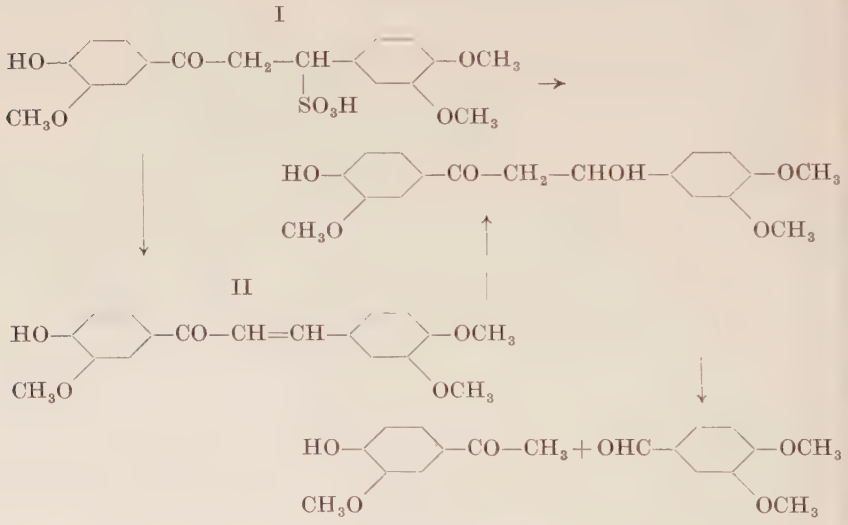
Hydrolyse von Modellsubstanzen.

Da die Zwischenprodukte der Spaltung der Synthese zugänglich waren, sollte somit festgestellt werden, ob die Hydrolyse der Sulfogruppe oder die Spaltung des konjugierten Systems die langsamere, das heißt die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sei. Die Wasserabspaltung aus ähnlichen Aldolen zu den konjugierten Systemen verläuft im allgemeinen sehr rasch. Es war notwendig, die alkalische Hydrolyse möglichst quantitativ zu verfolgen bzw. deren Zeitabhängigkeit festzustellen. Dazu wurde in Anlehnung an die Versuche von *H. Hibbert* und *G. H.*

(1936). — *H. Hibbert, L. K. Buckland* und *G. H. Tomlinson*, ebenda **59**, 597 (1937). — *F. Leger* und *H. Hibbert*, ebenda **60**, 565 (1938).

Tomlinson[8] eine einfache Apparatur entwickelt, die es gestattet, die Hydrolyse bei konstanter Temperatur, unter Ausschluß von Sauerstoff und unter Herausnahme der gebildeten flüchtigen Aldehyde in ihrer Zeitabhängigkeit zu verfolgen. In den nachfolgenden Abbildungen sind die wichtigsten Teile dieser Apparatur angeführt.

Zuerst wurde das 3-Methoxy-4-oxy-3′,4′-dimethoxychalkon (II) und die entsprechende Sulfonsäure (I) in dieser Apparatur der Hydrolyse unterworfen. Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema, wobei die eine Komponente (das Acetoguajacon) in Alkali löslich ist, während der Veratrumaldehyd mit Wasserdampf übergeht.



In der ersten Arbeit dieser Reihe[2] wurde gezeigt, daß bei hoher Alkalikonzentration diese Reaktion nahezu quantitativ vor sich geht. Inzwischen hat *G. H. Tomlinson*[9] in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von *F. E. Brauns* die analoge Spaltung des 3-Methoxy-4-hydroxychalkons bzw. seiner Sulfosäure in Vanillin und Acetophenon erwähnt.

Die hier beschriebenen Hydrolysen wurden bei 140° in 1 n Natronlauge durchgeführt, also bei denjenigen Bedingungen, bei welchen aus methylierter Ligninsulfosäure Veratrumaldehyd erhalten wird.

Die nachfolgenden Kurven zeigen die nach bestimmten Zeiten abgeschiedenen Aldehydmengen. (Abb. 2.)

Eine Anlaufperiode bzw. Stufenreaktion ist bei diesen niedermolekularen Modellsubstanzen nicht zu beobachten. Die Kurven verlaufen

[9] *G. H. Tomlinson*, Lignin chemistry and utilization. Report of conference at New Hafen, Com. IX. 1942, Northeastern Wood Utilization Council P. O., Bulletin No. 19, January 1948.

ähnlich — das heißt die Destillationsgeschwindigkeit des Veratrumaldehyds ist im allgemeinen geringer als diejenige der Abspaltung der Sulfogruppe und der Spaltung des Aldols bzw. konjugierten Systems. Es muß in wäßriger alkalischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Stufen vorhanden sein. Durch die Neutralisation des sich abspaltenden Sulfits wird die erste Stufe reversibel gestaltet, während die zweite durch Veränderung von Temperatur und Konzentration des Alkalis völlig auf die Seite der Carbonylkomponente verschoben wird.

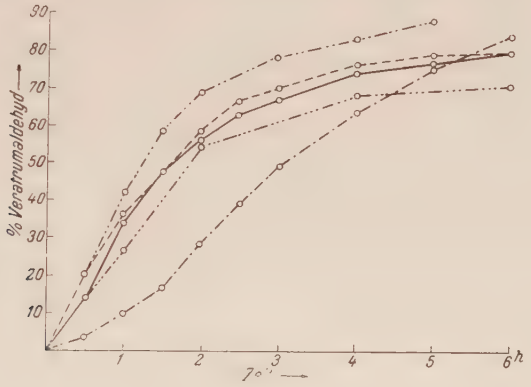
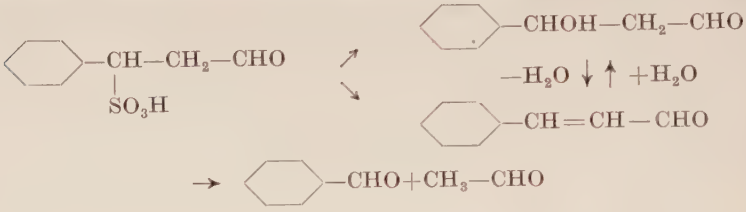


Abb. 2.
Chalkon — · — · —, Chalkonsulfosäure — — — —, Test — · —.

Dann wurden verschiedene Modellsubstanzen untersucht, bei deren Spaltung Benzaldehyd entsteht. Dieser kann mit 2,4 Dn gefällt und dadurch bestimmt werden. Es war dies die Gruppe o-Oxychalkon, Flavanon und die durch Aufspaltung oder Anlagerung an das Chalkon gewonnene Sulfosäure sowie die Zimtaldehydhydrosulfosäure. Die Verbindungen der Flavanongruppe haben in letzter Zeit dadurch Interesse erlangt, daß *A. Russel*[10] für Lignin eine einfache Polyflavanonstruktur vorschlägt, während *D. M. Ritter* und *D. E. Pennington*[11] für die Ligninsulfosäure eine sulfonierte Flavanonstruktur postulieren. Eine Stellungnahme zu den Arbeiten dieser Autoren soll an anderer Stelle erfolgen. Die hier beschriebenen Spaltungen zeigen folgenden Kurvenverlauf (Abb. 3). Überraschend war das Ergebnis bei der Zimtaldehydhydrosulfosäure, denn hier wurden 102% Hydrazon auf Benzaldehyd berechnet erhalten. Da bei den anderen Substanzen nie mehr als 93% gefunden

[10] *A. Russel*, Science (New York) **106**, 372 (1947).
[11] *D. M. Ritter, D. E. Pennington, E. D. Olleman, K. A. Wright* und *T. E. Evans*, Science (New York) **107**, 20 (1948).

wurden, mußte angenommen werden, daß bei dieser Modellsubstanz auch noch der zweite flüchtige Aldehyd, nämlich der bei der Spaltung entstehende Acetaldehyd, trotz hoher Alkalikonzentration und Temperatur



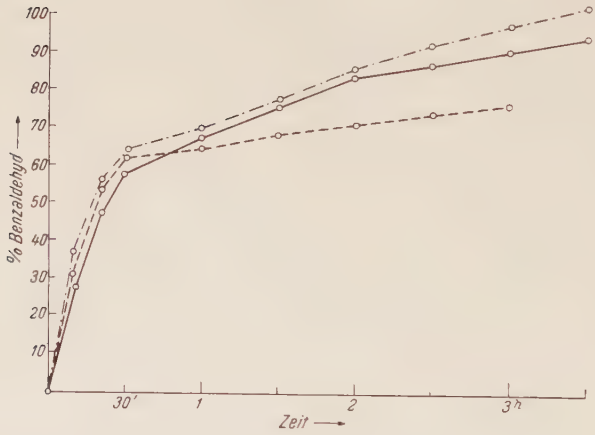


Abb. 3.

Zimtaldehyd-hydrosulfosaures Barium — · — · —, Flavanon ———, Test — — — —.

teilweise übergetrieben wird. Es wurden daraufhin Blindversuche mit Acetaldehyd unter den geschilderten Hydrolysebedingungen durchgeführt, wobei diese Substanz in allerdings geringer Ausbeute als monomeres Hydrazon gefaßt und nachgewiesen werden konnte. Rechnet man überschlagsmäßig, daß bei der Hydrolyse der Zimtaldehydhydrosulfosäure der Niederschlag der 2,4-Dn-Fällung Benzaldehyd und Acetaldehyd enthält und daß, wie aus den Test- bzw. Flavanonspaltungskurven hervorgeht, etwa 90% Benzaldehyd bestimmbar sind, so kann man annehmen, daß ungefähr 20% Acetaldehyd gefaßt wurden. Jedenfalls ließ sich durch Spaltung der Modellsubstanzen mehr Acetaldehyd fassen, als dies im Testversuch möglich war.

Hydrolyse der Fichtenholzligninsulfosäure.

Da es nun im Modellversuch gelungen war, unter denselben Bedingungen, bei welchen auch die hochmolekulare Ligninsulfosäure zu Vanillin

bzw. Veratrumaldehyd aufgespalten wird, Acetaldehyd zu erhalten, schien es angebracht zu untersuchen, ob mit dieser Methodik auch die zu erwartende Bildung des Acetaldehyds nachweisbar ist.

In der beschriebenen Apparatur wurde die Spaltung chinolingefällter Fichtenholzligninsulfosäure in gleicher Weise wie bei den Modellsubstanzen durchgeführt. Die Reaktion verläuft hier viel langsamer. Erst nach 5 bis 7 Stunden wurden größere Mengen einer mit 2,4 Dn fällbaren Substanz erhalten. Nach 8 bis 10 Stunden ging nur mehr wenig über. Nach neuesten Versuchen mit *I. Keller* ist die Spaltung bei diesen Bedingungen auch nach 36 Stunden noch nicht ganz beendet. Folgende Kurven wurden erhalten, wobei zum Vergleich die Geschwindigkeit der Testbestimmung eingezeichnet ist (Abb. 4).

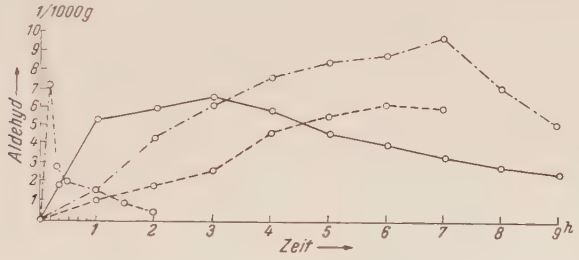


Abb. 4. Ligninsulfosäure (Fichte).
5 g — — — —, 20 g — · — · — ·, Sulfitschlempe ———, Acetaldehydtest — — · — — —.

Die Fraktionen wurden vereinigt und aus Alkohol umkristallisiert. Aus 5 g Ligninsulfosäure wurden so 0,18 g 2,4-Dn-hydrazon erhalten, das nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 146 bis 147° bzw. bei 164° schmolz. Der Schmp. des Acetaldehyd-2,4-Dn-hydrazons wird in der Literatur[12] mit 142° bzw. 162° angegeben, wobei über zwei definierte isomorphe Formen berichtet wird. Das synthetisch hergestellte Hydrazon schmolz einmal bei 146°, dann wieder bei 158°. Der Mischschmp. der 146°-Modifikation war konstant *(Kofler)*. Die Substanz mit dem Schmp. 164° schmolz dann innerhalb des Bereiches mit den synthetischen Produkten. Die Schmelzpunktsbestimmung war wegen der Isomorphieerscheinungen nicht ganz eindeutig, obwohl das ganze Verhalten darauf hindeutete, daß es sich tatsächlich um das gesuchte Acetaldehydhydrazon handle. Die Totalanalyse stimmte genau auf die berechneten Werte. Außerdem wurde bei einem anderen Versuch der Acetaldehyd aus Ligninsulfosäure auch als Dimethonderivat isoliert. Dieses hat einen eindeutigen Schmelz- und Mischschmp. von 137 bis 139°.

Somit erscheint der nach unseren Überlegungen zu erwartende Acetaldehyd durch die alkalische Hydrolyse der Fichtenholzligninsulfosäure als experimentell nachgewiesen. Im alkalischen Rückstand wurde das Vanillin auf die übliche Art gewonnen, identifiziert und bestimmt.

[12] *W. M. D. Bryant*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3201 (1933).

Es waren so durch dieselbe Reaktion beide Abbauprodukte des vermuteten Phenylpropankörpers (siehe Formelbild A) *gefunden worden* (siehe auch Kurzmitteilung[2e]).

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß der Acetaldehyd aus den dem Lignin nicht angehörenden Bei- oder Nebenprodukten des technischen Sulfitaufschlusses stammt, wurden verschiedene Versuche mit den bei der Sulfitkochung entstehenden Zuckersulfosäuren und ihren Abbauprodukten durchgeführt.[13]

Bemerkenswert ist die langsame Bildung des Acetaldehyds bei der Hydrolyse der Ligninsulfosäure. Hier ist die Spaltungsgeschwindigkeit aus dem Kurvenverlauf abzulesen, da die Geschwindigkeit der Destillation des Acetaldehyds nicht ins Gewicht fällt.

Es erschien uns nun interessant, die in der Zeiteinheit gebildeten Vanillin- *und* Acetaldehydmengen zu bestimmen. Wenn die beiden Bildungsgeschwindigkeiten übereinstimmen, ist der Schluß berechtigt, daß beide Spaltstücke aus einem einheitlichen Ausgangsprodukt stammen. Da man aber das Vanillin zum Unterschied von Acetaldehyd nicht kontinuierlich aus dem Prozeß entfernen kann, wählten wir den Weg der „Stufenhydrolyse". Es wurden immer neue Einwaagen hydrolysiert, die Reaktion unterbrochen und nach der gewählten Zeit der Acetaldehyd im Wasserdampfdestillat und das Vanillin im alkalischen Rückstand bestimmt. Die Vanillinbildung verläuft hierbei nicht so kontinuierlich wie die Acetaldehydabspaltung. Sowohl bei den Fällungen mit m-Nbh als ganz besonders mit 2,4 Dn bildet sich ein reproduzierbares Maximum und Minimum heraus. Es wird auch noch etwas Vanillin nachgebildet, wenn das Übergehen des Acetaldehyds bereits beendet ist.[14] Die quanti-

[13] Die Zuckersulfosäuren, deren Konstitution noch nicht endgültig feststeht, wurden von *E. Hägglund* [J. prakt. Chem. **162**, 1 (1943)] und in neuester Zeit von *E. Adler* [Svensk Papperstidn. **49**, 339 (1946); Chem. Abstr. **1946**, 7621] untersucht. In den Ablaugen sind sie als solche oder als Bisulfitverbindungen vorhanden. Die Zuckersulfosäuren, dargestellt aus Glukose, ergaben nur geringe Spuren einer mit Chinolin fällbaren Substanz.

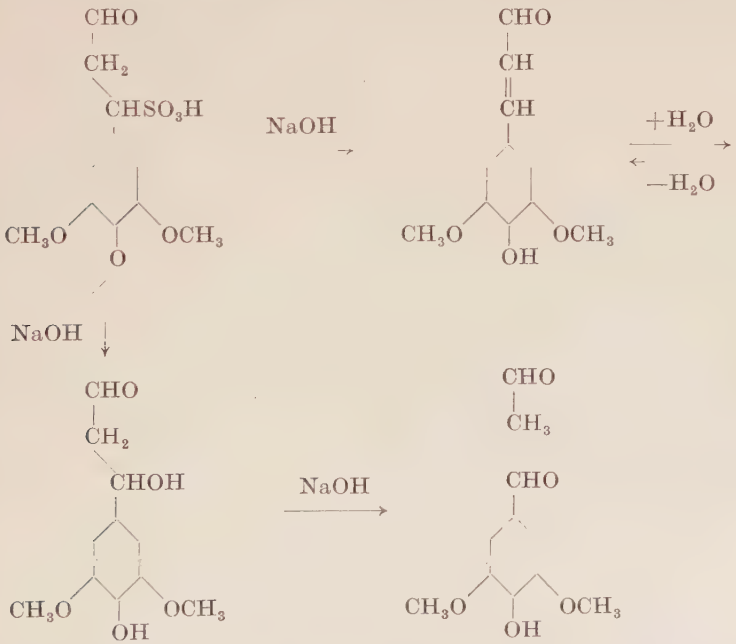
Weiters sind nach den Versuchen *E. Adlers* [Svenks Papperstidn. **50**, 9, 261 (1947); Chem. Abstr. **1947**, 7113] aus den Zuckersulfosäuren gebildete flüchtige Aldehyde, wie Methylglyoxal und Formaldehyd, in der Sulfitablauge vorhanden. Diese liegen aber als Bisulfitverbindungen vor. Da es denkbar schien, daß der von uns gefundene Acetaldehyd schon durch die Sulfitkochung entstanden sein könnte und als Bisulfitverbindung in der Ablauge vorhanden wäre, stellten wir die Bisulfitverbindung des Acetaldehyds her. Diese gab keine Chinolinfällung, so daß sie in unserem Ligninsulfosäurepräparat nicht vorhanden gewesen sein kann.

Auch werden die Bisulfitverbindungen der niedrigen flüchtigen Aldehyde schon bei p_H 8 und 100° vollständig zersetzt und würden so eine stundenlange bzw. tagelange Behandlung in stark alkalischer Lösung bei 40 bis 50° (Zersetzung des Chinolinsalzes der Ligninsulfosäure) sicher nicht aushalten.

[14] *K. Kratzl, I. Keller* und *K. Schubert*, unveröffentlicht.

tative Seite dieser Versuche soll erst beim Vorliegen weiteren experimentellen Materials diskutiert werden. Wenn man, um überhaupt einen Anhaltspunkt zu haben, mit dem Molgewicht einer Coniferylaldehydhydrosulfosäure als Bezugszahl rechnet, so kann bis jetzt gesagt werden, daß aus der Ligninsulfosäure in 1 n Natronlauge bei 140° unter Ausschluß von Sauerstoff etwa 2 bis 3% Vanillin und Acetaldehyd in ungefähr äquimolaren Mengen gebildet werden.

In einem weiteren Versuch unterwarfen wir eine *Hartholzligninsulfosäure*, die aus Buchenholzablauge gewonnen und durch Dialyse gereinigt war, der Hydrolyse. Folgende Kurve wurde unter analogen Bedingungen erhalten (Abb. 5, S. 632). Auch hier konnte der *Acetaldehyd* in gleicher Weise wie bei der Weichholzligninsulfosäure identifiziert werden. Im alkalischen Rückstand befindet sich das Gemisch Syringaaldehyd und Vanillin. Aus diesem Vorversuch ist ersichtlich, daß auch in der Hartholzligninsulfosäure entweder eine polymere Coniferyl- oder auch eine polymere Syringylaldehydhydrosulfosäure (III) angenommen werden muß, welch letztere in folgender Weise zu Syringaaldehyd und Acetaldehyd aufgespalten würde:



Die milde alkalische Hydrolyse der Ligninsulfosäure zu Vanillin und Acetaldehyd läßt somit den von *P. Klason*[15] schon im Jahre 1920 an-

[15] *P. Klason*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 706, 1862, 1864 (1920).
[16] *E. Hägglund*, Cellulosechemie **6**, 29 (1925).

genommenen und von *E. Hägglund*[16] einige Jahre später diskutierten Typus einer polymeren Coniferylaldehydhydrosulfosäure für einen Teil der Ligninsulfosäure zumindest sehr wahrscheinlich erscheinen. Die Bezeichnung „polymer" sei in dem Sinne verstanden, daß in der Ligninsulfosäure verschiedenartige, auch im Molgewicht verschiedene Anteile[17] vorhanden sind. Die alkalische Hydrolyse erfaßt, wie aus den Kurven hervorgeht, mehrere Anteile des spaltbaren Systems. Am Anfang wird der am leichtesten hydrolysierbare Anteil, der teilweise aus den im Holz mehr oder minder frei (Farbreaktion!) vorliegenden und im Primärprozeß sulfitierten Einheiten stammt, zu Vanillin und Acetaldehyd aufgespalten. Bei weiterer Einwirkung des Alkalis werden in den nächsten Stunden Anteile erfaßt, deren Spaltung eine längere Einwirkungsdauer erfordert.

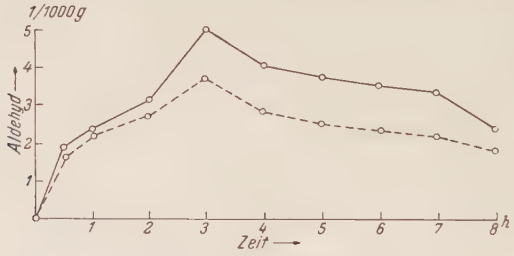


Abb. 5. Ligninsulfosäure.
Doppelbestimmung (15 g) ——

Aus der „Stufenhydrolyse" geht hervor, daß diese Anteile kaum einheitlich sein dürften. Sie stellen aber auch polymere, kondensierte oder maskierte Coniferylaldehydsysteme dar, bei welchen zwar die freie Coniferylgruppierung nicht mehr vorhanden ist, die aber bei der Spaltung letzten Endes die Aldolstruktur durchlaufen müssen, da als Endprodukte der Hydrolyse Vanillin und Acetaldehyd erhalten werden. Wie aus den Kurven ersichtlich, ist der Übergang nicht scharf, sondern gleitend. Dies geht auch besonders aus der Tatsache hervor, daß durch langsame Steigerung der Laugenkonzentration von 0,1 bis 2 n die Acetaldehyd- und Vanillinabspaltung kontinuierlich zunimmt.[18]

Zusammenfassung.

Die quantitative Bestimmung der bei der alkalischen Hydrolyse von Ligninsulfosäure-Modellsubstanzen entstehenden flüchtigen Aldehyde zeigt, daß die reversible Aldolspaltung schnell und weitgehend quantitativ verläuft.

[17] *K. Schwabe* und *L. Hasner*, Cellulosechemie **20**, 61 (1942).
[18] *K. Kratzl* und *I. Keller*, unveröffentlicht.

Bei der Zimtaldehydhydrosulfosäure konnte so Acetaldehyd gefaßt werden. Durch diese Versuche wurde der nach den früher geäußerten Vorstellungen zu erwartende Acetaldehyd aus Weich- und Hartholzligninsulfosäure isoliert und bestimmt.

Im alkalischen Rückstand konnte Vanillin und beim Hartholzprodukt auch daneben Syringaaldehyd erhalten werden, so daß durch dieselbe Reaktion alle Abbauprodukte der vermuteten Phenylpropankörper isoliert wurden.

Damit erscheint für einen Teil der Ligninsulfosäure die Struktur einer polymeren bzw. kondensierten Coniferylaldehydhydrosulfosäure (bzw. Syringylaldehydhydrosulfosäure) sehr wahrscheinlich gemacht.

Herrn Prof. *A. v. Wacek* sei auch an dieser Stelle für seinen wissenschaftlichen Rat bestens gedankt.

Über Phenolalkohole.

XII. Mitteilung: Verhalten gegenüber salpetriger Säure und Salpetersäure.

Von

E. Ziegler und **K. Gartler.**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 26. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)

Phenolalkohole zeigen in vieler Hinsicht eine besondere Reaktionsfähigkeit. So spalten sie beim Erhitzen über ihre Schmelzpunkte Wasser ab unter Bildung von Dioxy-dibenzyläthern.[1] Mit Salzsäure zusammengebracht, reagieren sie sehr leicht zu Pseudophenolchloriden,[2] mit Rhodanwasserstoffsäure in analogem Sinne zu Rhodanmethyl-phenolen.[3] Grundlegend anders verhalten sich Phenolalkohole gegenüber Diazoniumverbindungen, mit welchen sie unter Verdrängung der Methylolgruppen in Form von Formaldehyd zu Azophenolen[4] zusammentreten. Ferner setzen sich Abkömmlinge des p-Oxybenzylalkohols mit Chinonimidchlorid zu Indophenolen[5] um, wobei ebenfalls Formaldehyd frei wird.

Eine Eliminierung der CH_2OH-Gruppen erfolgt aber auch, wie wir beobachten konnten, bei der Einwirkung von HNO_2 bzw. HNO_3. So gibt p-Kresoldialkohol (I) mit Natriumnitrit und Salzsäure zusammengebracht, 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol (II). Die Konstitution dieses Produktes konnte durch Oxydation mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium zum 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzaldehyd[6] (III) sichergestellt werden. Die Verbindung II entsteht aber auch unter gleichen Versuchsbedingungen aus 2-Oxy-5-methyl-benzylalkohol (V)

[1] *A. Zinke* und *E. Ziegler*, Wien. Chemiker-Ztg. **47**, 151 (1944); Literaturzusammenstellung.

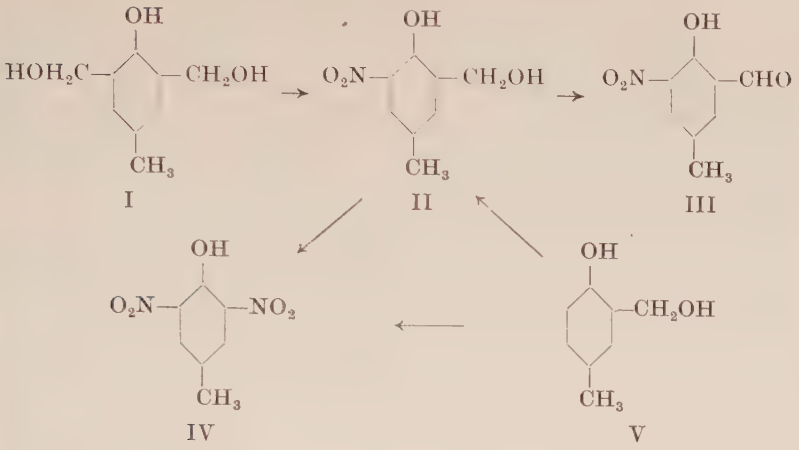
[2] *E. Ziegler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 731 (1944); Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 92 (1948).

[3] *E. Ziegler* und *H. Lüdde*, Mh. Chem. **79**, 316 (1948).

[4] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42 (1948).

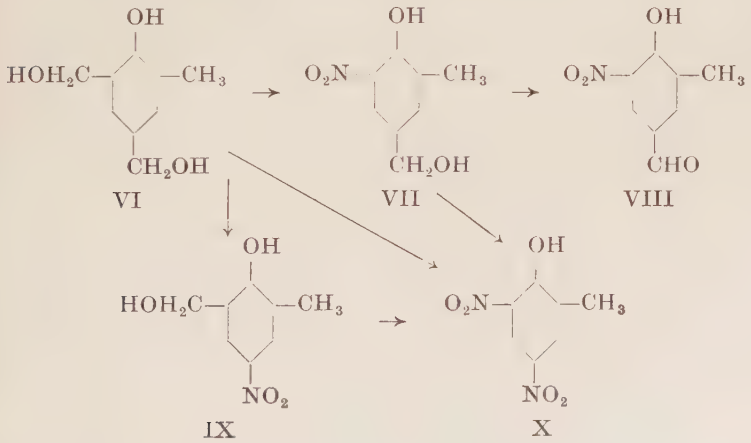
[5] *E. Ziegler* und *K. Gartler*, Mh. Chem. **79**, 637 (1948).

[6] *C. Schotten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 788 (1878).



Als Nebenprodukt bildet sich bei diesen Umsetzungen stets in geringer Menge 2,6-Dinitro-p-kresol (IV). Letztere Verbindung entsteht fast ausschließlich bei längerer Einwirkungsdauer aus den Körpern I, II und V.

In den Phenolalkoholen werden demnach die CH_2OH-Gruppen stufenweise durch NO_2-Gruppen ersetzt. Dieser Prozeß wird aber nicht durch eine Verbrennung der Oxymethylgruppen eingeleitet, wie man vermuten könnte, da neben den Nitrophenolen bzw. Nitrophenolalkoholen in reichlicher Menge Formaldehyd entsteht, eine Beobachtung, die, wie wir nach Abschluß vorliegender Arbeit durch Zufall fanden, bereits *K. Fries* und *K. Kann*[7] am Beispiel des 2-Oxy-3,5-dimethyl-benzylalkohols machen konnten.



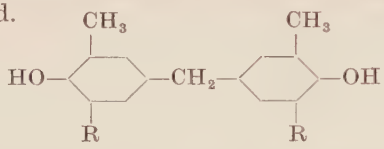
[7] Liebigs Ann. Chem. **353**, 340 (1907).

Mit 30%iger Salpetersäure hingegen bildet sich aus p-Kresoldialkohol (I) neben Formaldehyd nur die Endstufe des Nitrierungsprozesses, das 2,6-Dinitro-p-kresol (IV).

Das aus o-Kresoldialkohol (VI) und HNO_2 entstandene Reaktionsgemisch setzt sich zu etwa 80% aus 3-Methyl-4-oxy-5-nitro-benzylalkohol (VII), der Rest aus 2,4-Dinitro-o-kresol (X) und, wie vermutet wird, 2-Oxy-3-methyl-5-nitro-benzylalkohol (IX) zusammen.

In ausgezeichneter Ausbeute entsteht das 2,4-Dinitro-o-kresol (X) bei der Umsetzung von VI bzw. VII mit HNO_2 bei 100°.

4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-5,5′-dioxymethyl-diphenylmethan (XI) gibt in essigsaurer Lösung mit $NaNO_2$ in einer Ausbeute von etwa 70% das von *Th. Zincke*[8] bereits erwähnte, aber nicht näher beschriebene 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-5,5′-dinitro-diphenylmethan (XII) neben Formaldehyd.

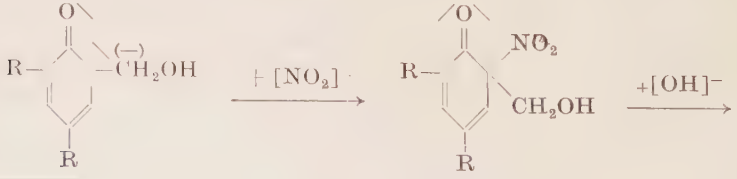


XI R = CH_2OH
XII R = NO_2
XIII R = H

Unter analogen Reaktionsbedingungen bildet sich die Verbindung XII auch aus 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylmethan (XIII). Die Ausbeute beträgt in diesem Falle jedoch etwa nur 30%, was zeigt, daß die Nitrierung in Abwesenheit von CH_2OH-Gruppen weniger glatt und einheitlich verläuft.

Bezüglich des Nitrierungsvorganges sind von verschiedenen Autoren eine Reihe von Reaktionsmechanismen[7, 8, 9] vorgeschlagen und diskutiert worden. Durch die Untersuchungen von *A. Klemenc* und *R. Schöller*[10] bzw. *A. J. Titov*,[11] die zeigen konnten, daß chemisch reine HNO_3 Phenol gar nicht angreift, sondern erst Spuren von nitrosen Gasen den Nitrierungsprozeß einleiten, neigt man heute dazu, den Primärvorgang der Nitrierung in einer Anlagerung des $[NO_2]^+$-Kations an ein einsames Elektronenpaar des Systems zu sehen.

Von diesen Überlegungen ausgehend, würde die Nitrierung der Phenolalkohole analog den Spaltungsprozessen mittels Diazoniumverbindungen nach folgendem Schema ablaufen:



[8] J. prakt. Chem., N. F. **61**, 561 (1900).
[9] *R. Stoermer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2524 (1898).
[10] Z. anorg. allg. Chem. **141**, 249 (1924).
[11] Chem. Abstr. **42**, 545 (1948).

Hervorzuheben wäre noch, daß eine Nitrierung vorwiegend in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl erfolgt, wobei nicht substituierte o-Kernpositionen, wie das Beispiel des p-Kresolmonoalkohols (V) zeigt, bevorzugt reagieren. Umgekehrt verhalten sich gegenüber Phenolalkoholen die Diazoniumsalze, die mit o,p-Dimethylolphenolen[12] nur zu p-Derivaten (Oxyazophenolen) zusammentreten. Mit o-Methylolphenolen[4] kuppeln Diazoniumverbindungen unter Eliminierung der CH_2OH-Gruppe, während eine daneben noch eventuell vorhandene freie o-Kernposition[13] überhaupt nicht angegriffen wird.

Experimenteller Teil.

1. *2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol (II).*

a) Aus *p-Kresoldialkohol* (I): 1,68 g p-Kresoldialkohol wurden in 100 ccm Wasser gelöst, 2,1 g Natriumnitrit zugefügt und bei 20° die salpetrige Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die abgeschiedenen Öltröpfchen erstarren nach einiger Zeit zu gelben Nadeln. Das Rohprodukt wurde durch Kristallisation aus H_2O bzw. durch Sublimation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zwischen 80 bis 90° gereinigt. Ausbeute 0,9 g. Eine Umsetzung in Eisessig lieferte die Ausbeute von 1,2 g. Schmp. 98°.

$C_8H_9O_4N$. Ber. C 52,43, H 4,96, N 7,65.

Gef. C 52,34, H 4,96, N 7,71.

b) Aus *p-Kresolmonoalkohol (V).* 1,38 g p-Kresolmonoalkohol und 2,8 g $NaNO_2$ gaben unter analogen Reaktionsbedingungen nur 0,5 g Verbindung II vom Schmp. 98° C. Als Nebenprodukte bildeten sich harzige Massen.

2. *2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylaldehyd*[6] *(III).*

Eine Lösung von 0,4 g 2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol (II) und 1 g m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in 10 ccm 10%iger wäßriger Natronlauge wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisation mit verd. Schwefelsäure fiel der Aldehyd sofort kristallin an. Aus Alkohol hellgelbe Nadeln, Schmp. 141°.

$C_8H_7O_4N$. Ber. N 7,74, Gef. N 7,78.

---

[12] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, Mh. Chem. **79**, 89 (1948).

[13] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 358 (1948).

[14] *C. A. Martius* und *H. Wichelhaus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **2**, 207 (1869).

3. *2,6-Dinitro-p-kresol*[14] *(IV).*

1,68 g p-Kresoldialkohol (I) wurden in 100 ccm H_2O gelöst, 4,2 g $NaNO_2$ zugefügt, und die HNO_2 mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasserdampf destilliert und das im Kühler erstarrte Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 80°. Ausbeute 1,3 g.

$C_7H_6O_5N_2$. Ber. N 14,15. Gef. N 14,07.

Aus *2-Oxy-3-nitro-5-methyl-benzylalkohol* (II) und *2-Oxy-5-methyl-benzylalkohol* (V) wurde unter gleichen Bedingungen bzw. aus *p-Kresoldialkohol* in Eisessig mit HNO_3 das 2,6-Dinitro-p-kresol (IV) in einer Ausbeute von 80% gewonnen.

4. *3-Methyl-4-oxy-5-nitro-benzylalkohol (VII).*

0,84 g o-Kresoldialkohol (VI) in 50 ccm H_2O, 1,4 g $NaNO_2$ und Salzsäure wurden zusammengegeben und 24 Stunden stehengelassen. Es schied sich ein Kristallkuchen in einer Menge von 0,8 g ab. Das Produkt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Nitrophenolalkohol im Kühler erstarrte. Aus Alkohol-Wasser bzw. durch Sublimation im Vak. bei 12 mm ab 70° lange gelbe Nadeln, aus Tetrachlorkohlenstoff sechseckige Plättchen. Ausbeute 0,64 g. Schmp. 95°.

$C_8H_9O_4N$. Ber. C 52,43, H 4,96, N 7,65.
Gef. C 52,64, H 5,05, N 7,71.

5. *3-Methyl-4-oxy-5-nitro-benzaldehyd.*[6]

Durch Oxydation des Nitrophenolalkohols VII mit m-nitrobenzolsulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung entstand der Aldehyd in guter Ausbeute. Aus Alkohol-Wasser hellgelbe Nadeln vom Schmp. 152°.

6. *2,4-Dinitro-o-kresol*[15] *(X).*

1,68 g o-Kresoldialkohol (VI) in 100 ccm H_2O mit 4,2 g Natriumnitrit und Salzsäure wurden 24 Stunden stehengelassen. Durch Wasserdampfdestillation konnte das Dinitroprodukt in einer Menge von 1,42 g gewonnen werden. Aus Alkohol lange gelbe Prismen vom Schmp. 86°.

$C_7H_6O_5N_2$. Ber. N 14,15. Gef. N 13,98.

Aus dem *Nitrophenolalkohol VII* wurde unter analogen Bedingungen das 2,4-Dinitro-o-kresol in einer Ausbeute von 80% gewonnen.

7. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dinitro-diphenylmethan (XII).*

a) Aus *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-5,5'-dioxymethyl-diphenylmethan* (XI). 0,96 g Dioxy-diphenylmethanderivat XI wurden in 4 ccm Eisessig gelöst

[15] *M. Rapp*, Liebigs Ann. Chem. **224**, 175 (1884).

und in diese Lösung 2 g $NaNO_2$ gegeben und geschüttelt. Bald fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich durch Zugabe von H_2O vermehren ließ. Rohausbeute etwa 70%. Aus Alkohol bzw. Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 217°, die im Vak. der Wasserstrahlpumpe ab 200° sublimieren.

$C_{15}H_{14}O_6N_2$. Ber. C 56,58, H 4,44, N 8,80.

Gef. C 56,86, H 4,38, N 8,86.

b) Aus *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyl-diphenylmethan* (XIII). 1,14 g Dioxydiphenylmethanderivat XIII wurden in 16 ccm 60%iger Essigsäure gelöst und dazu 1,4 g $NaNO_2$ gegeben. Neben verharzten Produkten fiel ein kristallines Produkt an, das durch Eindunsten aus Toluol vorgereinigt wurde. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 216°. Der Mischschmp. mit dem unter 7a beschriebenen Produkt lag bei 216 bis 217°.

8. *Nachweis des bei den Verdrängungsreaktionen freiwerdenden Formaldehyds.*

Der Formaldehyd wurde nach Entfernung der Reaktionsprodukte und nach Ansäuern der Filtrate mit verd. Schwefelsäure durch Versetzen mit einer 0,5%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gefällt. Aus Alkohol lange gelbe Nadeln vom Schmp. 166°.[16]

$C_7H_6O_4N_4$. Ber. N 26,67, Gef. N 26,81.

[16] *W. M. D. Byrant*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3758 (1931).

Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe.

Von

E. Hayek und **A. Engelbrecht.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 28. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)

Die Ladung alleinstehender Ionen in Kristallgittern oder hydratisierter Ionen in Lösungen findet mit dem positiven Wert 4 eine obere Grenze. Die polarisierende Wirkung eines hochgeladenen positiven Ions auf seine negativen Partner nimmt mit steigender Ladung so stark zu, daß auch die Bindung mit den elektronegativsten Elementen, Sauerstoff, Chlor und Fluor einen mit der Ladung zunehmend homöopolaren Charakter annimmt. Es würde z. B. ein isoliertes 7wertiges Manganion, in Wasser gebracht, sofort nach $Mn^{7+} + 4\,H_2O = MnO_4' + 8\,H^+$ reagieren. In dem so entstandenen Permanganation liegen zwar stark polarisierte Bindungen zwischen Mangan und Sauerstoff vor, aber keine Ionen. Die elektrochemische Wertigkeit 7 des Mangans entspricht seiner elektrochemischen Wirksamkeit, aber nicht dem physikalischen Zustand der Manganatome in dem Sinne, daß sie 7fache Ladung aufweisen.

Das Auftreten isolierter hochwertiger Ionen in obigem Sinne in Festkörpern wird am ehesten dann zu erwarten sein, wenn man diese Ionen abgeschlossenen Komplexen gegenüberstellt, welche nicht polarisierbar sind, die also zunehmend starker Polarisationswirkung ausgesetzt, annähernd unpolarisiert bleiben, bis sie schließlich in ihre Bestandteile zerfallen. Dies könnte bei den Salzen der stabilen Sauerstoffsäuren der Fall sein. Tatsächlich sind aber bisher von Metallen der Wertigkeit 5 und höher keine neutralen Sauerstoffsalze bekannt geworden. Definierte wasserfreie Oxysalze dieser Art sind auch nur in den Uranylsalzen bekannt.

Die Entstehung solcher Oxysalze kann man formal so ableiten, daß eine Konkurrenz des hochgeladenen Kations mit dem Zentralion des Säureanhydrids um Sauerstoffatome vor sich geht, welche erst dann zugunsten der Bildung des Anions aus dem Säureanhydrid entschieden

wird, wenn das Kation schon eine gewisse Sättigung erfahren hat. Es bildet sich also aus U^{6+} UO_2^{++}, bevor die Salzbildung eintreten kann.

Man wird demnach, wenn man Reaktionen durchführt, bei denen die Bildung hochgeladener isolierter Kationen möglich wäre, wenn nicht solche entstehen, zumindest Oxyverbindungen erhalten können. In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurden bisher unbekannte Salze, und zwar neutrale Sulfate mit isolierten Kationen, noch von 4wertigen Elementen erhalten, während 5- und 6wertige nur mehr Oxyverbindungen ergaben.

Für die Beurteilung der Stabilität der in Frage kommenden Neutralsalze sind außer der Polarisation auch die räumlichen Verhältnisse wichtig. Unter Heranziehung der *Goldschmidt*schen Ionenradien ergibt sich für das Sulfat des Titans als kleinstem hier behandeltem Kation der Radienquotient 0,28, der noch eine Viererkoordination gestattet und einem Quarztyp entsprechen könnte. Auch bei den zu erwartenden Verbindungen vom Typ A_2B_5 und AB_3, den Sulfaten 5- und 6wertiger Metalle, sinkt das Radienverhältnis nicht unter den Wert, der die Koordinationszahl 4 erlaubt, nur das Chrom-6-sulfat liegt mit 0,22 gerade an der Grenze. Für Verbindungen dieser Typen lassen sich aber kaum Voraussagen einer Struktur machen. Es sind auch keine Modellsubstanzen mit 1- und 3wertigen Ionen bekannt, bemerkenswerterweise auch nicht das wasserfreie Nitrat und Perchlorat des Aluminiums. Chromtrioxyd kommt als Modell für Sulfate großer Kationen in Frage. In diesem ist das Metall oktaedrisch von sechs Anionen umgeben, wobei jedes Anion mit einem anderen Nachbaroktaeder gemeinsam ist.

In bezug auf das Verhalten der Neutralsalze hochwertiger Kationen wird man voraussagen können, daß sie schwer flüchtig wären, wenn sie nicht leicht flüchtiges Säureanhydrid abspalten würden, und daß sie auch in den wenigen Lösungsmitteln, die der hohen Oxydationskraft Widerstand leisten, nicht löslich sein werden. Dasselbe gilt, wenn auch in verringertem Maße, von den entsprechenden Oxyverbindungen. Die thermische Beständigkeit wird abnehmen mit steigender Wertigkeit, sinkendem Ionenradius und bei Übergang von Ionen des Edelgastyps zu solchen mit 18 Elektronen in der Außenschale und weiter zu solchen noch geringerer Symmetrie.

Allgemeine Ergebnisse.

Aus den vorstehenden allgemeinen Überlegungen geht hervor, daß Reaktionen nicht zum Ziel der Gewinnung von Salzen hochwertiger Kationen führen können, wenn Wasser in irgendeiner Form, sei es auch gebunden in H_2SO_4, vorhanden ist, weil es zur Bildung von Oxysalzen Anlaß geben muß. Anderseits kann auch Umsetzung mit SO_3 bei höheren Temperaturen nicht erfolgreich sein, weil die zu erwartenden Verbindungen

thermisch empfindlich sein werden. Wir wählten daher die Umsetzung mit SO_3 in Lösung unter 100° und verwendeten Sulfurylchlorid als Lösungsmittel für hochwertige Metallchloride und SO_3. Dabei bildet sich Pyrosulfurylchlorid, wie in folgendem Beispiel des Titans:

$$TiCl_4 + 6\ SO_3 = Ti(SO_4)_2 + 2\ S_2O_5Cl_2.$$

Die Umsetzung geht dabei über Oxychlorid, wie sich aus der Farbänderung der analogen Reaktion mit WCl_6 ergab. Bei diesem wird die zunächst braune Lösung bei Zugabe von SO_3-Lösung zunächst violett, dann über die Farbe des löslichen $WOCl_4$ gelb und nun erst beginnt die Ausfällung des unlöslichen farblosen $WO(SO_4)_2$. Hergestellt wurden auf solche Weise: $Ti(SO_4)_2$, $Sn(SO_4)_2$, $V_2O(SO_4)_4$, $Sb_2O(SO_4)_4$, $CrO(SO_4)_2$, $MoO(SO_4)_2$, $WO(SO_4)_2$ und $U(SO_4)_2$.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist sehr wechselnd. Zum Teil ging sie momentan und unter Wärmeentwicklung vor sich, und zwar bei den Verbindungen, welche Ionen mit Edelgaskonfiguration liefern, wie Titan, Vanadin und Wolfram, in der Wertigkeit, die der Stellung im Periodensystem entspricht. Bei Zinn und Antimon hingegen, welche als Ionen dieser Wertigkeit Achtzehnerkonfiguration aufweisen, dauerte die vollständige Reaktion bei Siedetemperatur des SO_2Cl_2 (69°) mehrere Tage.

In einigen Fällen entstanden zuerst Additionsverbindungen des Chlorids mit SO_3, die sich bei längerem Kochen zersetzten, besonders wenn ein Überschuß von SO_3 vorhanden ist. Solche Additionsprodukte, die sie als Salze der Chlorsulfonsäure ansprachen, haben *Lutschinsky* und *Lichatschewa*[1] isoliert, ohne die weitere Reaktion zu untersuchen.

Die erhaltenen Sulfate und Oxysulfate sind in Sulfurylchlorid völlig unlöslich, äußerst feuchtigkeitsempfindlich und meistens sehr feinteilig. Infolge der großen Oberflächenentwicklung war die Entfernung des anhaftenden Lösungsmittels trotz seines hohen Dampfdruckes sehr schwer. Es gelang auch durch Evakuieren auf 0,001 mm Hg bei Zimmertemperatur innerhalb mehrerer Stunden nicht, auf unter einige Prozente Chlorgehalt zu kommen. Am besten gelang die Entfernung des SO_2Cl_2 durch kontinuierliches Spülen des Gasraumes über den Sulfaten mit strengstens getrocknetem Stickstoff. Auch so gelang es aber kaum, unter $^1/_2$% Cl zu kommen. Dieser Gehalt war nicht auf unzersetzte Metallchloride zurückzuführen, denn auf diese läßt sich einfach durch Erhitzen prüfen, wobei die Chloride absublimieren, die Sulfate aber nur SO_3 abspalten. Wenn bei der Analyse der Substanzen eine dem Chlorgehalt entsprechende Korrektur an der gefundenen Sulfatmenge

[1] *G. P. Lutschinsky* und *I. A. Lichatschewa*, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 333 (1936); vgl. ferner Chem. Zbl. **1939 II**, 2757.

angebracht wurde, ergab sich gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Außer den guten Lösungseigenschaften des Sulfurylchlorids für die Metallchloride ist es durch die automatische Ausschließung des Wassers besonders vorteilhaft, mit dem es bei erhöhter Temperatur und einem Überschuß von SO_3 sofort zur Chlorsulfonsäure reagiert. Diese bleibt in Lösung und stört die Sulfatbildung nicht, sie läßt sich wie das überschüssige SO_3 mit SO_2Cl_2 auswaschen. Die Stabilität des SO_2Cl_2 gegenüber der oxydierenden Wirkung der 5- und 6wertigen Metalle war noch ausreichend, zumindest in Gegenwart von überschüssigem Chlor, welches seine Dissoziation in SO_2 und Cl_2 vermindert. Durch 7wertiges Mangan wird es jedoch unter den gegebenen Umständen unter Chlorentwicklung oxydiert.

Neben der Umsetzung der Chloride bzw. Oxychloride der Metalle hoher Wertigkeit wurde in einigen Fällen auch die der Bromide untersucht. Hierbei bildete sich neben dem Sulfat bzw. Oxysulfat an Stelle des nicht bekannten Pyrosulfurylbromids SO_2 und Brom. Die Umsetzung ging langsamer als die des Chlorids vor sich, Anlagerungsverbindungen waren nicht festzustellen. Die vollständigere Absättigung der Koordinationssphäre durch das größere Brom ist für diese beiden Tatsachen verantwortlich.

Bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen ist die Frage nicht leicht entscheidbar, ob es sich um Sulfate bzw. Oxysulfate oder Oxypyrosulfate handelt, da ja z. B. $WO(SO_4)_2$ und $WO_2(S_2O_7)$ dasselbe Analysenresultat ergeben. Eine eindeutige Entscheidung ließe sich nur durch Röntgenstrukturanalyse erzielen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man aber Schlüsse ziehen aus einem Vergleich mit den Verbindungen, die man durch analoge Umsetzung der 3wertigen Metalle zu bekannten Produkten erhält. Es wurden deshalb $AlCl_3$, $FeCl_3$, $BiCl_3$ und $CeCl_3$ mit SO_3 in SO_2Cl_2-Lösung umgesetzt. Die Produkte waren identisch mit den bekannten normalen Sulfaten. Dementsprechend kann man erwarten, daß auch die hochwertigen Metalle unter den gleichen Umständen keine Pyrosulfate, sondern Sulfate bilden, und in diesem Sinne wurden auch alle in Frage kommenden Formeln gebildet.

Auch die thermische Zersetzung gibt keinen Anhalt über den Aufbau der Produkte, da eine stufenweise Abgabe von SO_3, wie man sie bei vorsichtigem Erhitzen beobachtet, in gleicher Weise aus dem $WO(SO_4)_2$ wie aus $WO_2(S_2O_7)$ zu erwarten ist. Alle erhaltenen Verbindungen beginnen schon zwischen 100° und 200° SO_3 abzuspalten. Erwartungsgemäß begünstigt Kleinheit des Metallions und zunehmende Ladung die thermische Instabilität.

Das gesteckte Ziel der Gewinnung von Salzen mit isolierten Kationen, also neutraler Salze, wurde bei den nachstehend wiedergegebenen Ver-

suchen nur bei den 4wertigen Metallen Titan, Uran und Zinn erreicht. Damit wurde die Reihe der bisher bekannten Sulfate der vierten Gruppe des Periodensystems von Elementen, die schwerer sind als Silizium, vollständig. Eine Ungewißheit besteht nur beim Germanium, wo *Schwarz* und Mitarbeiter[2] die Reaktion $GeCl_4 + 6\,SO_3 = Ge(SO_4)_2 + 2\,S_2O_5Cl_2$ ohne Lösungsmittel durchgeführt haben. Dabei wird angegeben, daß beim Abdestillieren des Pyrosulfurylchlorids der Rückstand plötzlich erstarrt. Da die von uns erhaltenen Sulfate unschmelzbar und in $S_2O_5Cl_2$ unlöslich sind, ist dasselbe auch für das Germanium zu erwarten und ein Erstarren erscheint unwahrscheinlich. Eine Überprüfung der Reaktion war uns in Ermangelung von Germaniumverbindungen nicht möglich.

Salze von 5- und höherwertigen isolierten Kationen könnten vielleicht auf analogem Wege durch Darstellung der Phosphate zu erhalten sein, weil die höhere Ladung des Phosphations durch das geänderte Ionenverhältnis günstiger ist. Ferner läßt sich auch erwarten, daß die Umsetzung von Fluoriden Fortschritte erzielen läßt, insbesondere dort, wo die hochwertigen Chloride nicht stabil sind. Versuchsreihen beider Art sind in Angriff genommen.

Spezielle Versuchsergebnisse.

$Ti(SO_4)_2$. Das wasserfreie neutrale Titansulfat war bisher nicht bekannt. Beim Eintropfen einer Lösung von SO_3 in SO_2Cl_2 in $TiCl_4$, welches ebenfalls in Sulfurylchlorid gelöst ist, in den Mengenverhältnissen der oben gegebenen Reaktionsgleichung, fällt unter starker Erwärmung ein gelber Niederschlag, welcher einer von *Lutschinsky* (l. c.) angegebenen Additionsverbindung entsprechen dürfte. Beim Erhitzen unter Rückflußkühlung verändert sich die Farbe in Weiß. Nach 12 Stunden wurde abgekühlt, filtriert und mit reinem Sulfurylchlorid gewaschen. Durch Evakuieren wurde die Hauptmenge des SO_2Cl_2 entfernt, die letzten Anteile werden nur sehr schwer abgegeben. Nach 7tägigem Überleiten von durch P_2O_5 getrocknetem Stickstoff war der Cl-Gehalt auf $2^1/_2\%$ zurückgegangen, nach weiteren 7 Tagen auf 0,7%.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
Ti	20,41	20,01	19,96
SO_3	65,64	66,21	66,71
Cl	0,70	0,70	0,0

Das Salz ist ein weißes, äußerst hygroskopisches Pulver, das sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löst. Die SO_3-Abspaltung beginnt bei 150°, geht deutlich in zwei Stufen vor sich und ist erst bei schwacher Rotglut vollendet.

[2] *R. Schwarz, P. Schenk* und *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 362 (1931).

Die entsprechende Reaktion mit $TiBr_4$ ging, wie oben beschrieben, aber viel langsamer vor sich, unter Abscheidung von Brom.

$Sn(SO_4)_2$. Ein wasserfreies Zinn-4-sulfat war ebenfalls nicht bekannt. Die wie beim Titan durchgeführte Reaktion führt auch hier zunächst zu einem farblosen Additionsprodukt, das sich aber im Überschuß von SO_3 löst. Die Reaktion ist unter Rückflußkühlung erst nach 40 Stunden beendet. Die Isolierung erfolgte in gleicher Weise wie beim Titansalz, die Chlorentfernung macht dieselben Schwierigkeiten, das Salz ist auch ebenso feinteilig und hygroskopisch.

	Gefunden		Berechnet
Sn	37,13	36,92	38,19
SO_3	52,51	51,45	51,52
Cl	0,65	0,63	0,0

$V_2O(SO_4)_4$. Zur Darstellung dieses Oxysulfats wurde $VOCl_3$ in SO_2Cl_2 nach folgender Gleichung wie in den obigen Beispielen umgesetzt:

$$2\ VOCl_3 + 10\ SO_3 = V_2O(SO_4)_4 + 3\ S_2O_5Cl_2.$$

Zunächst fiel eine tiefrotbraun gefärbte Additionsverbindung aus, die sich bei zweitägigem Kochen aufhellte, wenn während des Kochens Chlor durchgeleitet wurde, um Oxydation des in geringem Maße in SO_2 und Cl_2 gespaltenen Sulfurylchlorids und Bildung von 4wertigem Vanadin zu verhindern. Das abfiltrierte Produkt ist gelb und äußerst wasserempfindlich. Beim Lösen in Wasser mit heftiger Reaktion entwickelt sich sofort unter geringer Reduktion des Vanadiums aus dem anhaftenden SO_2Cl_2 Chlor.

Nach 20tägigem Überleiten von trockenem Stickstoff sank der Chlorgehalt unter 1%. Die Analyse ergab dann:

	Gefunden		Berechnet
V	19,26	19,59	20,30
SO_3	64,30	64,22	63,78
Cl	0,79	0,92	0,00

$Sb_2O(SO_4)_4$. Es wurde $SbCl_5$ in gleicher Weise wie in den obigen Beispielen umgesetzt nach $2\ SbCl_5 + 14\ SO_3 = Sb_2O(SO_4)_4 + 5\ S_2O_5Cl_2$. Die Umsetzung war erst nach 10 Tagen beendet, wobei ein deutlich kristallines, farbloses Produkt resultierte. Trotz der gröberen Verteilung konnte auch hier der Chlorgehalt erst in 14 Tagen unter $^1/_2$% herabgedrückt werden. Das Produkt ist auch sehr hygroskopisch und wird durch Wasser unter starker Erwärmung zersetzt.

	Gefunden		Berechnet
Sb	37,61	37,57	37,83
SO_3	50,37	50,19	49,74
Cl	0,47		0,0

$CrO(SO_4)_2$. Über ein zersetzliches $CrO_2(SO_4)$ haben *Rakowsky* und *Tarasenkow*[3] berichtet. Zur Gewinnung unseres Salzes wurde Chromylchlorid in der bereits beschriebenen Weise umgesetzt nach $CrO_2Cl_2 + 4\ SO_3 = CrO(SO_4)_2 + S_2O_5Cl_2$. Hier mußte wie bei der Vanadinverbindung mit Durchleiten von Chlor gearbeitet werden, um Dissoziation und Oxydation des SO_2Cl_2 zu verhindern. Im Gegensatz zum Vanadin führte hier die Reaktion auch bei Zimmertemperatur zu einer vollständigen Umsetzung des primären Fällungsproduktes. Das Salz ist leicht gelb gefärbt und färbt sich an feuchter Luft sofort braun. Beim Erhitzen spaltet es SO_3 ab, ohne zunächst die Farbe in das Dunkelrot des CrO_3 zu verändern.

	Gefunden		Berechnet
Cr	19,20	19,35	19,99
SO_3	62,41	62,63	61,56
Cl	0,73	0,81	0,0

$MoO(SO_4)_2$. Eine Verbindung MoO_2SO_4 beschreiben *Meyer* und *Stateczny*.[4] Das MoO_2Cl_2, welches als Ausgangsprodukt für die obige Substanz verwendet wird, ist in SO_2Cl_2 nur wenig löslich. Die Reaktion dauerte dementsprechend 16 Tage, sie geht nach derselben Gleichung wie beim Chrom vor sich. Das Salz ist farblos, wird aber durch Spuren von Feuchtigkeit sofort blau, wahrscheinlich durch Oxydation der geringen Mengen anhaftenden Sulfurylchlorids. Nur frisch destilliertes SO_2Cl_2 ist gegen die Substanz stabil. Die stürmische Zersetzung durch Wasser geht unter Ausstoßung von SO_3-Nebeln vor sich, zur Analyse wurde daher in ammoniakalischem H_2O_2 zersetzt.

	Gefunden		Berechnet
Mo	32,30	32,17	32,55
SO_3	51,76	51,51	52,66
Cl	1.40	1.38	0,0

$WO(SO_4)_2$. Die Umsetzung des WCl_6 mit SO_3 in SO_2Cl_2 geht bei Zimmertemperatur in wenigen Min. nach $WCl_6 + 8\ SO_3 = WO(SO_4)_2 + 3\ S_2O_5Cl_2$ vor sich. Ein Niederschlag fällt erst — wie oben beschrieben — aus, nachdem die Farbe der zunächst braunen Lösung sich über dunkel- und weinrot und orange in Gelb verwandelt hat, wodurch sich die Zwischenstufe des Oxychlorids erkennen läßt. Das Produkt ist farblos und hygroskopisch, es spaltet schon bei 100° SO_3 ab.

	Gefunden		Berechnet
W	46,14	46,25	46,92
SO_3	41,40	41,62	40,84
Cl	0,68	0,80	0,0

[3] *A. Rakowsky* und *D. Tarassenkow*, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 91 (1928).
[4] *I. Meyer* und *V. Stateczny*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 19 (1922).

Durch Umsetzung von WCl_6 mit Oleum wurde eine Verbindung $2\,WO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$ erhalten, während mit 94%iger Schwefelsäure säurefreie Hydrate des WO_2SO_4 entstanden. Alle diese Substanzen sind weiße hygroskopische Verbindungen, die sich beim Versuch, durch Erhitzen Wasser abzuspalten, unter Reduktion des Wolframs zersetzen.

$U(SO_4)_2$. Die Umsetzung von UCl_4 verläuft analog der des $TiCl_4$, nur viel langsamer, da das Uranchlorid sehr wenig in SO_2Cl_2 löslich ist. Das Salz ist gelbgrün gefärbt und hygroskopisch, in Wasser dunkelgrün löslich, aus der Lösung fällt langsam basisches Salz. Die SO_3-Abspaltung des trockenen Salzes beginnt erst bei 200°.

	Gefunden		Berechnet
U	56,11	55,99	55,34
SO_3	36,42	36,71	37,22
Cl	1,07	1,29	0,0

Höhere Uransulfate. Da UCl_6 nicht existiert, wurde die Reaktion mit dem 5wertigen Chlorid untersucht. Die dunkelbraune Lösung in SO_2Cl_2 wurde im Chlorstrom mit SO_3 zur Reaktion gebracht. Es fiel sofort ein grünliches, feinteiliges hygroskopisches Pulver, welches Uran anscheinend in 4- und 6-wertiger Stufe enthielt, aber trotz dem Durchleiten von Cl mehr 4wertiges Uran infolge der Zersetzlichkeit des UCl_5.[5] Die Analyse ergab 36,95% U, 59,65% SO_3 und 2,45% Cl. Das Verhältnis $U : SO_4$ beträgt ungefähr 1 : 4, ist also höher als sogar den normalen Sulfaten entspricht. In welcher Form es gebunden ist, kann nicht entschieden werden.

UO_2Cl_2 ist zur Durchfuhrung einer analogen Reaktion nicht geeignet, da es in SO_2Cl_2 völlig unlöslich ist. Ebenso zeigt UO_2SO_4 mit SO_3 in SO_2Cl_2 gekocht infolge seiner Unlöslichkeit nur eine sehr langsame und geringe Zunahme des Verhältnisses $U : SO_4$.

Versuche mit Selen und Tellur. Umsetzung von $SeCl_4$, $SeOCl_2$ und $TeCl_4$ mit SO_3 in gleicher Weise wie die oben beschriebenen Versuche gaben nur Additionsverbindungen, wie sie zum Teil schon von *Prandtl*[6] beschrieben wurden; sie wandelten sich auch bei längerer Reaktionsdauer nicht in die entsprechenden Sulfate um.

Zusammenfassung.

Es werden die günstigsten Bedingungen für das Bestehen von isolierten Ionen hoher Wertigkeit in festen Körpern diskutiert. Auf Grund dieser Überlegungen wurden Metallhalogenide und -oxyhalogenide mit SO_3 in Lösung von SO_2Cl_2 zu Sulfaten umgesetzt. So wurden erhalten $Ti(SO_4)_2$, $Sn(SO_4)_2$, $U(SO_4)_2$, $V_2O(SO_4)_4$, $Sb_2O(SO_4)_4$, $CrO(SO_4)_2$, $MoO(SO_4)_2$, $WO(SO_4)_2$. Die Substanzen sind höchst wasserempfindlich, zersetzen sich bei 100 bis 200° und sind farblos oder schwach gefärbt.

[5] Vgl. *H. Martin* und *K. H. Elden*, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 295 (1943).
[6] *W. Prandtl* und *P. Borinski*, Z. anorg. allg. Chem. **62**, 237 (1909).

Die Hemmung des Hefewachstums durch verschiedene Chinone.

(XIV. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **H. Fellner-Feldegg.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

In einer früheren Arbeit[1] haben wir bereits kurz über die Wirkung von Chinonen auf das Wachstum der Hefe berichtet. Die damaligen Untersuchungen wurden allerdings mit einer Methodik durchgeführt, deren Ergebnisse nur als halbquantitativ zu bezeichnen sind. Wir benötigen nun zur Prüfung der Frage, ob zwischen der durch Chinone verursachten Wachstumshemmung und der Wirkung dieser Substanzen auf einzelne aus Hefe isolierte Fermentsysteme bzw. auf bestimmte Stoffwechselvorgänge der Hefezelle Beziehungen bestehen, eine möglichst genaue Kenntnis der durch die Chinone bewirkten fungistatischen Effekte. Daher haben wir unsere seinerzeitigen Versuche mit einer möglichst genauen Methodik unte. exakt festgelegten Bedingungen wiederholt und auf eine Anzahl vorher nicht geprüfter Chinone ausgedehnt.

Methodik.

Als Testorganismen wurden zwei Reinzuchtstämme von *Saccharomyces cerevisiae* Hansen verwendet, welche wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. *A. Szilvinyi* von der Versuchsanstalt für das Gärungsgewerbe in Wien, XVIII., verdanken. Der eine der beiden Stämme zeigt die typischen Eigenschaften der Oberhefe und wächst optimal bei 26 bis 27°, während der andere — als Stamm Saaz *(Henneberg)* bekannt — eine Unterhefe ist, dessen optimale Wachstumstemperatur bei etwa 20° liegt.

Der für die Versuche verwendete Nährboden war Glucose-Peptonwasser (50 g Glucose, 10 g Pepton, 5 g NaCl auf 1000 ccm Wasser). Die Wirkstoffe

[1] Exper. **3**, 327 (1947).

wurden wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit in Methanol gelöst zugegeben, wobei der Methanolgehalt der Nährböden immer 2% betrug. In Testversuchen konnten wir feststellen, daß der Methanolzusatz das Hefewachstum nur unwesentlich beeinflußt; außerdem wurden alle Blindversuche ebenfalls unter Zusatz von 2% Methanol durchgeführt. Die beiden Heferassen wurden je 48 Stunden bei ihren Optimaltemperaturen wachsen gelassen.

Die von uns verwendete nephelometrische Methodik ist an anderer Stelle beschrieben worden[2]. Ihre Genauigkeit ist $\pm$ 4%.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Resultate unserer Hauptversuchsserien sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Sie stimmen in großen Zügen mit den von uns seinerzeit berichteten Ergebnissen[1] überein. Die Diskrepanzen lassen sich zwanglos damit erklären, daß wir damals mit einem anderen Hefestamm, den wir diesmal nicht wieder erhalten konnten, sowie auch unter anderen Versuchsbedingungen — vollsynthetischer Nährboden — gearbeitet haben. Die bei den jetzigen Untersuchungen verwendeten Stämme zeigen auf vollsynthetischem Nährboden überhaupt kein Wachstum.

Bei Vergleich der beiden Tabellen bemerkt man, daß die Unterhefe gegenüber der hemmenden Wirkung der Chinone durchwegs um einiges empfindlicher ist als die Oberhefe. Eine interessante Beobachtung ist, daß manche Substanzen unserer Reihe bei Konzentrationen, welche etwas unterhalb den noch hemmenden liegen, ausgesprochene Wuchsstoffwirkungen zeigen. Es sei hier besonders auf das 4-Methoxytoluchinon hingewiesen, welches in einer Konzentration von $4{,}65 \cdot 10^{-5}$ molar bei Oberhefe eine Zunahme des Wachstums um 25%, bei Unterhefe sogar eine solche von 59% hervorruft. Diese Effekte sind ausgezeichnet reproduzierbar.

Besonders bemerkenswert erscheint uns auch die hohe fungistatische Potenz von Methylnaphthazarin (2-Methyl-5,8-dioxy-1,4-naphthochinon) und Phthiocol (2-Methyl-3-oxy-1,4-naphthochinon). Die erstgenannte Substanz hemmt das Wachstum der Unterhefe bei Konzentrationen von weniger als 1 : 2 Millionen total. Für diese Wirkung scheint die gleichzeitige Anwesenheit einer Methylgruppe und einer oder zweier Hydroxylgruppen notwendig zu sein, denn das Naphthazarin, das sich vom Methylnaphthazarin nur durch das Fehlen einer Methylgruppe unterscheidet, zeigt eine wesentlich geringere Hemmwirkung und ebenso ist das 2-Methyl-1,4-naphthochinon, welches zwar eine Methylgruppe, aber keine Hydroxylgruppe aufweist, nur wenig aktiv. Lawson (2-Oxy-1,4-naphthochinon), also die Substanz, die sich vom Phthiocol nur durch das Fehlen einer Methylgruppe unterscheidet, stand uns für die hier berichteten Versuche

[2] Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 68 (1949).

Tabelle 1. Wachstum des beschriebenen Oberhefestammes unter Konzentrationen von Chinonen

	Wachstum bei verschieden molarer			
	$1 \cdot 10^{-3}$	$4{,}65 \cdot 10^{-4}$	$2{,}15 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
n-Benzochinon			0	25
2,6-Dichlorbenzochinon	0	15	75	97
2,5-Dichlorbenzochinon		0	10	26
2,6-Dimethoxybenzochinon	0	38	90	103
Toluchinon			0	50
4-Methoxytoluchinon		0	5	115
Dichlorthymochinon				0
1,2-Naphthochinon			0	40
1,4-Naphthochinon				
2-Chlor-1,4-naphthochinon				0
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon				
2-Methyl-1,4-naphthochinon	0	5	25	48
Naphthazarin				
Methylnaphthazarin				
Phthiocol				

Tabelle 2. Wachstum des beschriebenen Unterhefestammes unter Konzentrationen von Chinonen

	Wachstum bei verschieden molarer			
	$1 \cdot 10^{-3}$	$4{,}65 \cdot 10^{-4}$	$2{,}15 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
p-Benzochinon				0
2,6-Dichlorbenzochinon		0	5	28
2,5-Dichlorbenzochinon			0	22
2,6-Dimethoxybenzochinon	0	25	78	98
Toluchinon				0
4-Methoxytoluchinon		0	10	110
Dichlorthymochinon				
1,2-Naphthochinon				0
1,4-Naphthochinon				
2-Chlor-1,4-naphthochinon				
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon				
2-Methyl-1,4-naphthochinon			0	14
Naphthazarin				0
Methylnaphthazarin				
Phthiocol				

nicht zur Verfügung; aus früheren Versuchen wissen wir, daß auch diesem Stoff keine wesentliche fungistatische Wirkung zukommt.

Wie schon in unserer früheren Mitteilung über dasselbe Gebiet erwähnt wurde, zeigen die gegenüber Bakterien sehr wirksamen Stoffe 2,6-Dimethoxybenzochinon und 4-Methoxytoluchinon vergleichsweise sehr geringe fungistatische Wirksamkeit.

den angeführten Bedingungen in Gegenwart verschiedener (Wachstum unter Normalbedingungen = 100).

Konzentration der Wirkstoffe								
$4{,}65 \cdot 10^{-5}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4{,}65 \cdot 10^{-7}$	$2{,}15 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
46	70	90	100					
104	101	96	102					
53	75	104						
118	110	104	104					
125	105	99						
50	96	98	104	100				
85	102	104	104					
0	40	98	96	102				
17	55	93	108	102				
	0	5	31	55	75	102	99	
67	85	99	115	105				
0	22	60	98	102	98			
			0	7	52	99	103	101
			0	38	81	106	105	106

den angeführten Bedingungen in Gegenwart verschiedener (Wachstum unter Normalbedingungen = 100).

Konzentration der Wirkstoffe								
$4{,}65 \cdot 10^{-5}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4{,}65 \cdot 10^{-7}$	$2{,}15 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
10	60	88	100					
51	76	98	96					
95	105	98						
27	60	95	103					
159	120	103						
0	27	60	95	103				
22	60	94	101					
	0	55	96	104				
0	43	78	96	98				
		0	12	32	45	74	95	
36	80	103	106	101				
8	45	81	98	96				
				0	29	78	97	100
			0	21	42	69	91	102

Eine ausführliche Besprechung der möglichen Mechanismen für die antibiotischen Wirkungen der Chinone wurde vor einiger Zeit von einem von uns[3] an anderer Stelle veröffentlicht. Die vorliegenden Resultate geben keinen Anlaß zu einer Abänderung der damals vorgebrachten Anschauungen. Anderseits wurden in unserem Laboratorium eine Anzahl weiterer Untersuchungen über den Mechanismus der antibiotischen Effekte

der Chinone durchgeführt, welche in den nächsten Mitteilungen dieser Reihe publiziert werden sollen. Die Schlußfolgerungen, welche sich aus den hier berichteten und den in den späteren Arbeiten geschilderten Resultaten auf den Wirkungsmechanismus unserer Substanzen ergeben, sollen in einer späteren gesonderten Mitteilung veröffentlicht werden.

An dieser Stelle wollen wir uns nur noch mit den Anschauungen von *Woolley*[4] auseinandersetzen. Auf Grund von *in extenso* publizierten Versuchen glaubt *Woolley* annehmen zu müssen, daß die Wirkung von 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon auf Hefe und andere Mikroorganismen zumindest teilweise darauf beruht, daß diese Substanz eine Strukturanalogie mit vitamin-K-aktiven Stoffen aufweist und die Verwertung dieser für die Mikroorganismen notwendigen Stoffwechselteilnehmer (*„essential metabolites"*) kompetitiv hemmt. Durch Zugabe von geringen Mengen von vitamin-K-aktiven Substanzen, so insbesondere 2-Methyl-1,4-naphthochinon, sei es möglich, die durch 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon bei Hefe (*Woolley* spricht von *Saccharomyces cerevisiae* ohne nähere Spezifizierung) verursachte Hemmung zu verringern oder sogar aufzuheben.

Tabelle 3. Versuche über den Antagonismus zwischen 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon und 2-Methyl-1,4-naphthochinon (Wachstum unter Normalbedingungen = 100).

Konzentration der Wirkstoffe im Nährboden		Wachstum der Oberhefe
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon	2-Methyl-1,4-naphthochinon	
$1 \cdot 10^{-5}$	0	5
$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	0	31
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	0	55
$1 \cdot 10^{-6}$	0	75
$4{,}65 \cdot 10^{-7}$	0	108
$2{,}15 \cdot 10^{-7}$	0	102
0	$4{,}65 \cdot 10^{-5}$	67
0	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	85
0	$1 \cdot 10^{-5}$	99
0	$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	115
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$4{,}65 \cdot 10^{-5}$	47
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	81
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	65
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	65
$4{,}65 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	84
$2{,}15 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	81
$1 \cdot 10^{-6}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	84
$4{,}65 \cdot 10^{-7}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	81
$2{,}15 \cdot 10^{-7}$	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$	84

Wir hatten schon in unserer seinerzeitigen Mitteilung[1] über Versuche berichtet, die Anschauungen und Ergebnisse des amerikanischen Forschers zu verifizieren, konnten aber damals mit dem verwendeten Hefematerial und unserer damaligen Methodik keine Ergebnisse erhalten, welche eine Stütze dieser Auffassungen bilden konnten. Wegen des großen theoretischen Interesses, welches dieser Frage zukommt, haben wir auch dieses Mal eine Versuchsreihe in dieser Richtung durchgeführt, deren Resultate in Tabelle 3 wiedergegeben sind.

[3] *O. Hoffmann-Ostenhof*, Science (Newyork) **105**, 549 (1947).
[4] *D. W. Woolley*, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **60**, 225 (1945).

Die angeführten Ergebnisse zeigen nun, daß man tatsächlich eine eilweise Aufhebung der von dem einen Wirkstoff verursachten Hemmffekte durch den anderen in bestimmten Konzentrationsbereichen eobachten kann. Es ist also möglich, daß die von *Woolley* vertretene nsicht, wonach vitamin-K-aktive Substanzen im Stoffwechsel der efezelle die Rolle von „*essential metabolites*" spielen, zutrifft. Anderits könnte, wie *Woolley* selbst feststellt, es sich hier möglicherweise uch nur um ein unspezifisches Phänomen handeln, wobei also zwei llfremde Substanzen sich in einem Wettbewerb um einen Angriffspunkt n der Hefezelle befinden und diese entweder von der einen oder von er anderen Substanz beeinflußt wird. Dafür spricht auch die Tatsache, aß es bisher noch niemals gelungen ist, vitamin-K-aktive Substanzen n der Hefe nachzuweisen. Immerhin muß, wie *Woolley* betont, die nmöglichkeit des Nachweises noch nicht unbedingt bedeuten, daß itamin K nicht doch eine wesentliche Rolle für die Hefe spielt, da die ngenauigkeit der bisherigen Nachweismethoden es nicht gestattet, hr kleine Mengen dieser Stoffe zu bestimmen.

Jedenfalls muß aber auch unter der Annahme, daß 2,3-Dichlor-1,4-aphthochinon ein spezifischer Antagonist von für die Hefezelle notendigen vitamin-K-artigen Substanzen ist, festgestellt werden, daß — ie auch schon *Woolley* in einem Brief an den erstgenannten Autor dieser itteilung betont hat — dieser Mechanismus bestenfalls als Teilfaktor ir die antibiotischen Wirkungen des 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinons nd vielleicht noch einiger anderer Derivate des 1,4-Naphthochinons n Frage kommt.

Anmerkung bei der Korrektur: In einer uns erst nach Abfassung der orliegenden Mitteilung zugänglich gewordenen Arbeit berichtet *Schopfer*[5] ber die Wirkung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon und anderen Naphthoinonen auf das Wachstum verschiedener Mikroorganismen. Bei *Lactobacillus fermentum 36* und auch bei *Ustilago violacea* kann er einen Antagonismus vischen Halogennaphthochinonen und Vitamin K_3 feststellen. Außerdem chließt er aus seinen Versuchen auf die Existenz eines Antagonismus zwischen Methyl-1,4-naphthochinon und Nicotinsäure.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Wirkung einer größeren nzahl von Derivaten des Benzochinons und der beiden Naphthochinone uf das Wachstum eines Oberhefe- und eines Unterhefestammes berichtet. ls stärkste Hemmstoffe des Hefewachstums erwiesen sich Methylaphthazarin und Phthiocol, von denen das erste schon in einer Verünnung von 1 : 2500000 Totalhemmung verursacht. Manche Wirkoffe dieser Gruppe zeigen in Konzentrationen, welche knapp unter

[5] *W. H. Schopfer* und *M. L. Boss*, Arch. Sciences **1**, 521 (1948).

den noch hemmenden liegen, ausgesprochen fördernde Wirkung auf das Hefewachstum, was sich in einem Falle (4-Methoxytoluchinon) in einem um 59% gegenüber dem Blindversuch vermehrten Wachstum der Hefe auswirkt.

Schließlich werden Versuche mitgeteilt, welche zur Prüfung der Anschauung von *Woolley*, daß 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon zumindest einen Teil seiner Hemmwirkung durch kompetitive Verdrängung der für die Hefezelle möglicherweise lebenswichtigen vitamin-K-aktiven Stoffe ausübt, angestellt wurden. Die Ergebnisse stützen die von *Woolley* erbrachten Befunde.

Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren.

(Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15. III. Mitteilung[1]).

Von

N. Konopik und **O. Leberl**[2].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Febr. 1949.)

Einleitung.

Nach Ermittlung der Halbwertstufen und Salzfehlerkorrekturen sind wir mit unseren Indikatoren in der Lage, auf $\Delta pH \leq 0{,}05$ genaue pH-Messungen im stark alkalischen Gebiet ($pH > 11$) auszuführen. Damit können wir auch auf einfache und genügend sichere Weise Dissoziationskonstanten von starken Basen und — was zunächst wichtiger erschien — von sehr schwachen Säuren bestimmen, von denen bisher nur vereinzelte Werte, zum Teil bloß geschätzte, bekannt sind. Die Methode ist vor allem für jene Säuren von Bedeutung, deren Moleküle Elektrodengifte, wie Arsen oder Schwefel, enthalten und daher nicht, wie üblich, mit der Wasserstoffelektrode gemessen werden können. Man kann diese Schwierigkeit zwar mit der heute vielfach benutzten Glaselektrode zu umgehen versuchen, doch ist deren Verwendbarkeit im stark alkalischen Gebiet durch geringe Beständigkeit und erhebliche Korrekturen beeinträchtigt[3]. Auswertbare kolorimetrische Messungen liegen unseres Wissens in diesem Gebiete nur ganz vereinzelt vor[4]. Da die kolorimetrische Messung aber, insbesondere beim Gebrauch

[1] I. Mittlg., Mh. Chem. **79**, 586 (1948); II. Mittlg., Mh. Chem. **80**, 420 (1949).

[2] Auszug aus der Dissertation *O. Leberl*, Universität Wien, 1949.

[3] *D. Hubbard* und *O. F. Rynders*, Glass Ind. **28**, 312 (1947); siehe auch Chem. Zbl. **1948 I**, 1349.

[4] *I. M. Kolthoff*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 971 (1923).

eines objektiven (lichtelektrischen) Gerätes, sehr rasch Werte von befriedigender Genauigkeit liefert, dürften jetzt im stark alkalischen Gebiet manche bisher unbequeme Aufgaben erheblich leichter zu bearbeiten sein; die Rücksicht auf CO_2 aus der Luft und auf die Angreifbarkeit von Glas macht ja im alkalischen Gebiet jede schnell arbeitende Methode besonders wertvoll.

I. Berechnung der Dissoziationskonstanten einer Säure aus der Hydrolyse eines ihrer Salze.

Wir führten zur Überprüfung unserer Indikatoren zunächst pH-Messungen an hydrolysierenden Salzlösungen verschiedener Konzentration mit zwei oder mehreren Indikatoren durch. Die gute Übereinstimmung dieser pH-Werte untereinander wie mit Literaturwerten war der Anlaß, aus ihnen die zugehörigen Säuredissoziationskonstanten zu berechnen, obwohl hierfür gepufferte Systeme geeigneter gewesen wären. Über Messungen an gepufferten Lösungen wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Bei dieser Berechnung der Dissoziationskonstanten aus a_{H^+} traten aber — zum Teil auch gegenüber den in der Literatur eingeschlagenen Wegen — Zweifel auf, die zunächst eine kritische Betrachtung der möglichen Berechnungsweisen notwendig machten. Zuvor sei daran erinnert (vgl. Mitt1g. I), daß unsere a_{H^+}-Skala ($-\log a_{H^+} = \mathrm{pH}$) sich bis pH = 13 auf die von *Sørensen* und die von *Clark* angegebenen Puffergemische bezieht; sämtliche in dieser Arbeit zur Berechnung gelangenden pH-Werte liegen noch unterhalb pH = 13.

Für ein beliebiges einfaches Dissoziationsgleichgewicht einer Säure HA werden in der Literatur folgende Ausdrücke benützt:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \textit{gemischte} \text{ Konstante}, \tag{1}$$

$$K' = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \textit{Konzentrations}\text{konstante}, \tag{2}$$

$$K_0 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad \textit{Aktivitäts}\text{konstante}. \tag{3}$$

(1) und (2) sind konzentrationsabhängig; nur (3) ist eine echte Konstante, die aus (1) und (2) durch (z. B. graphische) Extrapolation auf $c \to 0$ oder mit Hilfe von — nach *Debye* und *Hückel*[5] berechneten oder sonstwie ermittelten — Ionenaktivitätskoeffizienten erhalten werden kann.

Da bei unserer lichtelektrischen kolorimetrischen Methode a_{H^+} Meßgröße ist, liegt es nahe, zunächst K nach (1) zu berechnen.

[5] *P. Debye* und *E. Hückel*, Physik. Z. **24**, 185, 334 (1923); **25**, 97 (1924). — Zusammenfassende Darstellung: *E. Hückel*, Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 199 (1924). — *H. Falkenhagen*, Elektrolyte. Leipzig. 1932.

Zur Berechnung benötigen wir die Hydrolysengleichung:

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-; \tag{4}$$

aus dieser folgt bei unseren großen pH-Werten für die beteiligten Konzentrationen:

$$[HA] = [OH^-] \tag{5}$$

und

$$[A^-] = m - [OH^-], \tag{6}$$

wenn m die molare Konzentration des hydrolysierenden Salzes bedeutet. Aus der Meßgröße a_{H^+} und dem Ionenaktivitätsprodukt des Wassers

$$K_0 = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} \; (= 0{,}681 \cdot 10^{-14} \text{ bei } 20^\circ\text{ C})^6 \tag{7}$$

erhalten wir die OH^--*Aktivität* der betreffenden Lösung; in (5) und (6) ist aber die OH^--*Konzentration* einzusetzen:

$$[OH^-] = \frac{a_{OH^-}}{f_{OH^-}}. \tag{8}$$

Die Umrechnung von a_{OH^-} in $[OH^-]$ mittelst f_{OH^-}, dem Aktivitätskoeffizienten von OH^-, ist nun mit einer Unsicherheit verbunden, die hier, da es sich um Hydrolysengrade bis zu 50% handelt, besonders ins Gewicht fällt und daher kurz besprochen werden muß.

Prinzipiell läßt sich f_{OH^-} auf verschiedene Art ermitteln. Die einzige in unserem Falle sichere Methode, nämlich die Indikatoren in Anwesenheit des zu untersuchenden Salzes zu eichen, ist undurchführbar, da die Hydrolysenkonstante des Salzes, dessen Säuredissoziation bestimmt werden soll, nicht bekannt ist. Solange es sich um 1–1-, eventuell noch um 1—2wertige Elektrolyte handelt, kann man sich durch richtig dosierte Zugabe irgendeines beliebigen, nicht hydrolysierenden Salzes des gleichen Valenztyps (wie NaCl, Na_2SO_4 u. ä.) helfen. In diesem Falle nimmt man f_{OH^-} in dieser Salzlösung und in der zu messenden Lösung als gleich an. Lediglich in ganz verdünnten Salzlösungen ist f_{OH^-} nur durch die Ionenstärke:

$$\Gamma = {}^1/_2 \, \Sigma c_i \, z_i^2 \tag{9}$$

bestimmt (c_i = Konzentration, z_i = Wertigkeit der Ionensorte i) und aus der einfachen *Debye-Hückel*-Gleichung genügend genau zugänglich.

Schwierig und unsicher wird die Ermittlung von f_{OH^-}, wenn es sich

a) um große Ionen (wie z. B. Zuckeranionen) oder

b) um höherwertige Ionen (höhere Stufen mehrbasischer Säuren) handelt. Für a) muß die *Debye-Hückel*-Gleichung unter Berücksichtigung des linearen Gliedes verwendet werden. Für b), z. B. bei einer 3. Säurestufe, dürfte es schwer sein, zum Vergleich geeignete, nicht hydrolysierende

[6] *H. S. Harned* und *W. J. Hamer*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2194 (1933). — *Landolt-Börnstein*, Erg.-Bd. III c, S. 2129. Berlin. 1936.

3wertige Ionen zu finden. Bei Anwesenheit von mehr als 2wertigen Ionen ist aber die einfache *Debye-Hückel*-Gleichung auch nicht mehr anwendbar, da hier Γ [als $f(z^2)$] schnell anwächst und schon bei den kleinsten, experimentell gerade noch mit genügender Sicherheit meßbaren Konzentrationen so groß wird, daß man den Gültigkeitsbereich der einfachen Gleichung überschreitet.

Faßt man das eben Gesagte kurz zusammen, so bleibt die Ermittlung von f_{OH^-} zumindest für mehrwertige Ionen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet und es erhebt sich die Frage, wie groß der Fehler wird, wenn man in (5) und (6) a_{OH^-} an Stelle $[OH^-]$ setzt — wie es in der Literatur meist gemacht wird — und in welchem Verhältnis dieser Fehler zur experimentellen Fehlergröße steht. Zu diesem Zwecke definieren wir noch die in der Literatur mehrfach irrtümlich als (1) auftretende *unvollständige* Konstante:

$$K_u = \frac{a_{H^+}(m - a_{OH^-})}{a_{OH^-}}, \qquad (10)$$

die selbstverständlich ebenfalls von der Konzentration abhängt.

Wir haben nun aus unseren kolorimetrisch ermittelten pH-Werten sowohl K nach (1) (mit f_{OH^-} aus von *Kielland* für 25° C neu berechneten Aktivitätskoeffizienten[7]) als auch K_u nach (10) berechnet und die entsprechenden pK- und pK_u-Werte gegen $\sqrt{n}$ (n = Normalität) aufgetragen. Dabei konnte folgendes festgestellt werden.

1. Der *Unterschied zwischen pK und* pK_u kann recht *beträchtlich* sein; er beträgt im Mittel:

a) für eine 1. Säurestufe: $\sim 0{,}1$ pK-Einheiten;
b) für eine 2. und 3. Säurestufe: $\sim 0{,}2$ pK-Einheiten.

Immer ist $pK > pK_u$, die zugehörige Konstante K dementsprechend kleiner als K_u. Wenn die Vernachlässigung von f_{OH^-} allein schon $\sim 0{,}15$ pK-Einheiten ausmacht, erscheint die Angabe eines pK-Wertes auf 3 Dezimalstellen — wie sie oft zu finden ist — wenig sinnvoll.

2. Der *experimentelle* Meßfehler, gemessen durch die Differenzen bei den verschiedenen Indikatoren, beträgt in pH-Einheiten $\leqq 0{,}05$. Da pK aus pH durch Differenzrechnung gebildet wird, vergrößert sich der Fehler noch und beträgt im Mittel:

a) für eine 1. und 2. Säurestufe: $\sim 0{,}05$ bis 0,1 pK;
b) für eine 3. Säurestufe: $\sim 0{,}05$ bis 0,2 pK.

3. Mit $n = 0{,}03$ ist offenbar die untere Grenze unserer Meßmethodik erreicht (CO_2-Einfluß, Hydrolyse $> 50\%$, Lichtstromschwankungen usw.). Die für $n < 0{,}03$ gefundenen pH-Werte können nicht verwertet werden.

[7] *J. Kielland*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1675 (1937).

Für $n > 0{,}06$ (für 1. und 2. Stufen $> 0{,}1$) macht sich der Ioneneinfluß stark bemerkbar, besonders bei Indikatoren, deren Salzfehler beachtlich ist.

4. Im Konzentrationsgebiet $n = 0{,}03$ *bis* $0{,}06$ (eventuell bis 0,1) werden mit verschiedenen Indikatoren *nahezu gleiche pH-Werte* erhalten. Innerhalb dieser Konzentrationen liegt — wie wir es bei allen gemessenen Salzlösungen feststellen konnten — das *Optimum der sicher auswertbaren pH-Messung*. Potentiometrische und kolorimetrische Werte sind hier identisch.

Zu einer ähnlichen Übereinstimmung ist *McCrumb*[8] bei potentiometrischen und kolorimetrischen pH-Messungen an verschieden verdünnten Phosphatpuffern im nahezu neutralen pH-Bereich gekommen. Im pH-Bereich > 10 ist unseres Wissens bisher eine Überprüfung dieser Tatsache nicht erfolgt, da es für dieses Gebiet keine systematisch untersuchten Indikatoren gab.

Eine Unsicherheit, mit der in diesem Konzentrationsgebiet auch unsere Messungen noch behaftet sind, liegt darin, daß wir nicht im Thermostaten gearbeitet haben. Diese Unsicherheit wird durch weitere Messungen beseitigt werden. Viele Unterschiede zwischen den einzeln vielleicht richtig berechneten Literaturwerten sind wohl darauf zurückzuführen, daß der Temperaturkontrolle nicht genügend Beachtung geschenkt und außerdem sehr oft K_w einfach mit 10^{-14} angesetzt wurde, was streng nur für $\sim 24^\circ$ C gilt; K_w ändert sich aber zwischen 20 und 24° C um 38%! Auch die Temperaturabhängigkeit von f_a muß bei höheren Ansprüchen beachtet werden.

5. Hat man es mit 1–1-, eventuell noch 1–2wertigen Elektrolyten zu tun, wo im optimalen Konzentrationsgebiet f_{OH^-} aus dem *Debye-Hückel*-Ansatz mit genügender Sicherheit zugänglich ist (siehe S. 657), so wird man für genauere Angaben nicht K_u, sondern K berechnen. Diese Konstanten K lassen sich graphisch auf $c > 0$ extrapolieren (pK_u-Werte können hierfür *nicht* verwendet werden!). Dazu trägt man z. B. für eine 1. Stufe ($pK + A \sqrt{\Gamma}$) gegen Γ auf; A ist die *Debye-Hückel*-Konstante und beträgt für 20° etwa 0,5. Für $\Gamma = 0$ ist dann $pK = pK_0$ (vgl. *N. Bjerrum, A. Unmack*, loc. cit., Tab. 1, 7). Konnte man z. B. für eine 3. Stufe in Ermangelung von f_{OH^-} nur pK_u nach (10) berechnen, so wird man sich am besten mit einer Angabe der Konstanten K_u im optimalen Konzentrationsbereich begnügen.

Im folgenden wollen wir die aus kolorimetrischen pH-Werten ermittelten Säuredissoziationskonstanten einzeln wiedergeben und mit den uns zugänglich gewesenen Literaturwerten vergleichen.

[8] *F. R. McCrumb*, Symposium on pH Measurement. Amer. Soc. Test. Mat., S. 57. Philadelphia. 1947.

Zuvor sei aber noch bemerkt, daß viele Dissoziationskonstanten, besonders in der älteren Literatur, nach der klassischen *Arrhenius*schen Theorie berechnet worden sind. Die benötigten Dissoziationsgrade α der Salze wurden geschätzt oder vielfach Leitfähigkeitsmessungen entnommen: $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$. Da bei Salzen $\alpha = f_\lambda$ und dieses — zwar nicht gleich, so doch — ähnlich f_a ist, sind die so berechneten Konstanten am ehesten als Näherungswerte für K_0 aufzufassen.

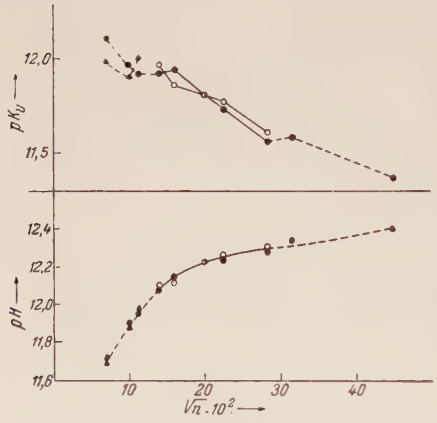


Abb. 1. *d-Glukose*, 1. Stufe.
Unten: pH-Werte in Lösungen von Mono-Na-Glukosat gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
Oben: pK_U-Werte gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
——— $n = 0{,}02 — 0{,}08$.
---------- $n < 0{,}02$ bzw. $> 0{,}08$.

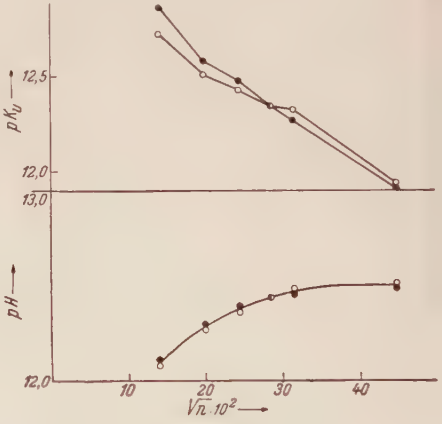


Abb. 2. *d-Glukose*, 2. Stufe.
Unten: pH-Werte in Lösungen von Di-Na-Glukosat gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
Oben: pK_U-Werte gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.

II. Die 1. und 2. Dissoziationskonstante von d-Glukose.

Wie leicht und sicher selbst hohe pH-Werte von 1–1-, eventuell noch 1–2wertigen Elektrolyten kolorimetrisch ermittelt werden können, zeigen Messungen an Mono- und Di-Na-Glukosat.

Zu diesem Zwecke wurde reinste d-Glukose in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst. Während eine 1 *n* Lösung von Mono-Na-Glukosat unsere Indikatoren so rasch reduzierte, daß eine Messung nicht mehr möglich war, ließ sich das pH von genügend verdünnteren Lösungen ohne Schwierigkeit bestimmen. Di-Na-Glukosatlösung zeigte bemerkenswerterweise dieses starke Reduktionsvermögen nicht mehr.

Über die 1. Stufe von Glukose liegt eine Reihe von Messungen vor[9];

[9] *Y. Osaka*, Z. physik. Chem. **35**, 673 (1900). — *T. Madsen*, Z. physik. Chem. **36**, 290 (1901). — *L. Michaelis* und *P. Rona*, Biochem. Z. **49**, 232 (1913). — *H. v. Euler*, *A. Olander* und *E. Rudberg*, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 45 (1925). — *H. T. S. Britton*, J. chem. Soc. London **127**, 1896 (1925). — *J. Groot*, Biochem. Z. **180**, 341 (1927).

sie wurden allerdings zum Teil in zu konzentrierten Lösungen ($n > 0{,}1$) vorgenommen, die für eine K-Bestimmung kaum mehr geeignet sind, und wurden außerdem teilweise mit willkürlich gewählten α-Werten berechnet. — Schon *Tollens*[10] hat aber festgestellt, daß Glukose mehr als 1 Mol NaOH zu binden imstande ist. *Hirsch* und *Schlags*[11] bestimmten mit einer als „Leitfähigkeitsanalyse" bezeichneten Methode sowie mit konduktometrisch ermittelten „Dissoziationsgraden" für Mono- und Di-Na-Glukosat folgende Aktivitätskonstanten für 25° C (Näherungswerte, letzter Absatz von I):

$$K_0^{I} = 7{,}8 \cdot 10^{-13}; \qquad pK_0^{I} = 12{,}11,$$
$$K_0^{II} = 1{,}54 \cdot 10^{-14}; \qquad pK_0^{II} = 13{,}81.$$

Die Leitfähigkeiten wurden allerdings nicht auf die — recht erhebliche — Viskositätsänderung korrigiert.

In Abb. 1 und 2 sind unsere pH-Werte sowie die nach (10) berechneten pK_u-Werte gegen $\sqrt{n}$ für die 1. und 2. Stufe aufgetragen. Im optimalen Gebiet $n = 0{,}03$ bis $0{,}1$ finden wir folgende Werte

für K_u^{I}: von 1,3 bis $3{,}2 \cdot 10^{-12}$; $\quad pK_u^{I} = 11{,}9$ bis $11{,}5$,

für K_u^{II}: von 2,5 bis $5 \cdot 10^{-13}$; $\quad pK_u^{II} = 12{,}6$ bis $12{,}3$.

Trägt man $(pK + A\sqrt{\Gamma})$ für die 1. Stufe und $(pK + 3A\sqrt{\Gamma})$ für die 2. Stufe gegen Γ auf (Abb. 4), so erhält man folgende K_0-Werte:

$$K_0^{I} = 6{,}3 \cdot 10^{-13}; \qquad pK_0^{I} = 12{,}2,$$
$$K_0^{II} = 5 \cdot 10^{-14}; \qquad pK_0^{II} = 13{,}3.$$

Die Nähe der beiden Stufen müßte allerdings bei exakter Bestimmung berücksichtigt werden.

III. Die 2. Dissoziationskonstante von Salicylsäure.

Die 2. Stufe dieser Säure läßt sich trotz ihrer Kleinheit exakt bestimmen; die 1. Stufe ist um viele Zehnerpotenzen größer, kann also sicher nicht stören.

Salicylsäure (p. A.) wurde in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und dann wie unter I verfahren. Für den Bereich $n = 0{,}04$ bis $0{,}1$ errechnet sich nach (10)

$$K_u^{II}: \text{ zu } 2{,}5 \text{ bis } 6{,}3 \cdot 10^{-13}; \qquad pK_u^{II} = 12{,}6 \text{ bis } 12{,}2.$$

pH- wie pK- und pK_u-Werte sind in Abb. 3 gegen $\sqrt{n}$ aufgetragen.

---

[10] *B. Tollens*, Handbuch der Kohlehydrate, S. 193, 401. Leipzig. 1914.
[11] *P. Hirsch* und *R. Schlags*, Z. physik. Chem., Abt. A **141**, 387 (1929).

Trägt man $pK + 3A\sqrt{\Gamma}$ gegen Γ auf (Abb. 4), so erhält man für $\Gamma = 0$:

$$K_0^{II} = 4 \cdot 10^{-14}; \quad pK_0^{II} = 13{,}4.$$

Senter und *Bulle*[12] stellten die Aufnahmefähigkeit von Salicylsäure für ein zweites Mol NaOH fest und schätzten K^{II} auf $\sim 10^{-13}$. — Auf Grund kolorimetrischer Messungen ermittelte *Kolthoff*[4] die 2. Stufe zu: $3{,}6 \cdot 10^{-14}$ oder pK = 13,44 bei 19° C; dieser Wert ist als K_0-Wert

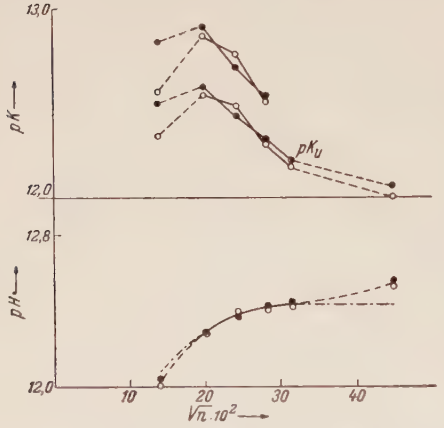


Abb. 3. *Salicylsäure*, 2. Stufe.
Unten: pH-Werte in Lösungen von Di-Na-Salicylat gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
– – – – – errechnete pH-Werte ohne Verdünnungs- und Salzfehler.
Oben: pK_u- und pK-Werte gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
——— $n = 0{,}04$ — 0,1.
---------- $n < 0{,}04$ bzw. $> 0{,}1$.

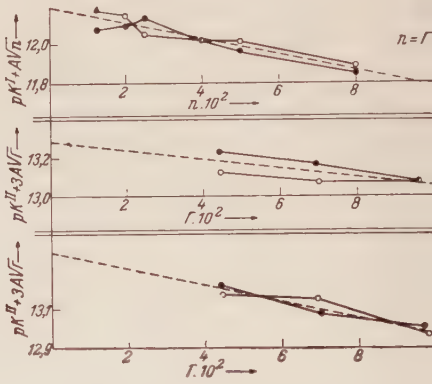


Abb. 4. *d-Glukose*, 1. und 2. Stufe (oben und Mitte); *Salicylsäure*, 2. Stufe (unten).
Oben: $(pK^I + A\sqrt{n})$-Werte gegen $n \cdot 10^2$.
Mitte: $(pK^{II} + 3A\sqrt{\Gamma})$-Werte gegen $\Gamma \cdot 10^2$.
Unten: $(pK^{II} + 3A\sqrt{\Gamma})$-Werte gegen $\Gamma \cdot 10^2$.

aufzufassen (siehe letzter Abschnitt von I). Schließlich bestimmte *Larsson*[13] bei 18° C elektrometrisch pH-Werte an Gemischen von Mono- und Di-Na-Salicylat und fand mit selbst berechneten Aktivitätskoeffizienten:

$$K_0^{II} = 4 \cdot 10^{-14}; \quad pK_0^{II} = 13{,}4.$$

Die beiden letzten Werte sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem K_0-Wert.

IV. Die 2. und 3. Dissoziationskonstante der Arsenigen Säure.

a) Für die 2. Stufe der arsenigen Säure fanden wir nur eine Angabe in einer Arbeit[14], in der das Ion ermittelt werden sollte, dem die Autoxyda-

[12] *G. Senter* und *F. Bulle*, J. chem. Soc. London **101**, 2528 (1912).
[13] *E. Larsson*, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 30 (1929).
[14] *P. Goldfinger* und *H. D. Graf v. Schweinitz*, Z. physik. Chem., Abt. B **19**, 219 (1932).

tion arsenigsaurer Salze — die bei pH = 13 bis 14 merklich wird — zuzuschreiben ist; diese Dissoziationskonstante wurde mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen bestimmt. Bei einer OH^--Konzentration $< 0{,}5\ n$ (pH < 13,7) wurde das Auftreten 3wertiger Ionen offen gelassen; jedenfalls wurde angenommen, daß diese im untersuchten Gebiet noch nicht stören. Der mit $p_w = 14$ berechnete K-Wert wird zu

$$K^{II} \sim 1 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-14}; \quad pK^{II} = 14 \text{ bis } 13{,}22$$

angegeben.

Aus der Titration einer 0,0855 m Lösung von As_2O_3 (p. A. *Merck*) in Wasser mit 0,1 n NaOH (siehe Abb. 5) konnten wir kolorimetrisch das pH des Wendepunktes mit zwei Indikatoren in vorzüglicher Übereinstimmung zu 12,13 bestimmen. An diesem Punkt ist pH = pK. Die 2. Stufe von H_3AsO_3 ist demnach

$$7{,}4 \cdot 10^{-13}; \quad pK^{II} = 12{,}13,$$

ein Wert, der sich von dem früher angegebenen um mehr als eine Zehnerpotenz unterscheidet.

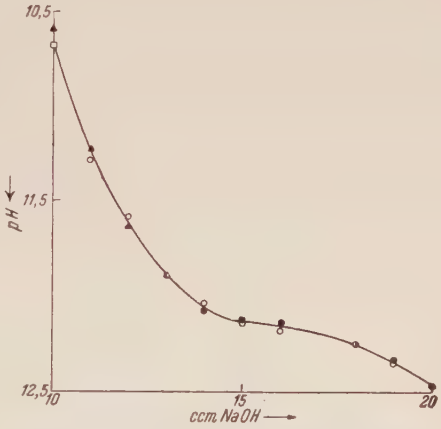


Abb. 5. *Arsenige Säure*, 2. Stufe. Titration von 0,0855 *m* As_2O_3-Lösung mit n/10 NaOH.

b) Für die 3. Stufe liegen bisher unseres Wissens keine Angaben vor. Da das Sichtbarmachen des 3. Knickpunktes in der Titrationskurve rund zehnmal so konzentrierte Lösungen erfordert hätte und in solchen der Salzfehler schon recht erheblich ist, wurde davon Abstand genommen. Zur Bestimmung der 3. Konstante wurde daher nach I verfahren und das pH von Na_3AsO_3-Lösungen (hergestellt durch Auflösen von As_2O_3 p. A. in der entsprechenden Menge Natronlauge) kolorimetrisch bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Die Berechnung nach (10) ergab für $n = 0{,}03$ bis 0,06:

$$K_u^{III} \text{ zu } 4 \text{ bis } 5 \cdot 10^{-14}; \quad pK_u^{III} = 13{,}4 \text{ bis } 13{,}3.$$

Wie schon unter I gesagt, wird bei 3wertigen Ionen der Meßfehler größer, doch dürften die Werte noch immer auf $\Delta pK = 0{,}2$ genau sein.

V. Die 2. und 3. Dissoziationskonstante von Borsäure.

Von der physiologisch und technisch so wichtigen Borsäure ist nur die 1. Stufe genau bestimmt worden; die 2. wurde sodann mit Hilfe der 1.

berechnet und die 3. bloß geschätzt[15]. *Hahn* und *Klockmann*[15] haben wie bei H_3PO_4 (siehe VI) durch Anwendung sehr konzentrierter Lösungen den 2. und 3. Potentialsprung von Borsäure sichtbar zu machen versucht, allerdings ohne Erfolg. Mit $p_w^{20} = 14{,}0$ und K_0^{I} $7{,}3 \cdot 10^{-10}\left(\frac{f_{H_2BO_3^-}}{f_{OH^-}}\right)$ berechnen sie:

$$K_0^{II} = 1{,}8 \cdot 10^{-13}\left(\frac{f_{HBO_3}}{f_{OH^-}}\right); \quad pK_0^{II} = 12{,}75 - \log\left(\frac{f_{HBO_3}}{f_{OH^-}}\right).$$

Der *ganze* Ausdruck (wie die für die beiden anderen Konstanten, siehe unten) stellt eine „Aktivitätskonstante" dar und ist auch als solche angegeben. Das bloße Anschreiben von Aktivitätskoeffizienten hat aber wenig Sinn und gibt nur zu Mißverständnissen Anlaß. So wurden im Taschenbuch für Chemiker und Physiker die Zahlenwerte allein *ohne* Korrekturglied als „Aktivitätskonstanten" eingetragen[16].

Eine von denselben Verfassern experimentell geprüfte Beziehung zwischen Dissoziationskonstante einerseits, Titrationszusatz und Potentialschritt anderseits, ermöglichte es, am 3. Äquivalenzpunkt für die 3. Stufe eine *obere* Grenze anzugeben, während das Verhältnis 2. : 3. Stufe eine *untere* Grenze abzuleiten gestattet:

$$K_0^{III} > 1{,}6 \cdot 10^{-14}\left(\frac{f_{BO_3^{---}}}{f_{OH^-}}\right); \quad pK_0^{III} < 13{,}8 - \log\left(\frac{f_{BO_3^{---}}}{f_{OH^-}}\right);$$

$$< 3 \cdot 10^{-14}\left(\frac{f_{BO_3^{---}}}{f_{OH^-}}\right); \quad > 13{,}52 - \log\left(\frac{f_{BO_3^{---}}}{f_{OH^-}}\right).$$

Wir haben pH-Messungen an sek. und tert. Na-Boratlösungen — hergestellt durch Auflösen von Borsäure p. A. in Natronlauge — durchgeführt. Während die 3. Stufe vollkommen normal ist, zeigt die 2. ein Abnehmen der Konstante mit steigender Konzentration, was noch näher untersucht werden muß. Die nach (10) für $n = 0{,}04$ bis $0{,}1$ berechneten Werte sind:

$$K_u^{II} \sim 5 \cdot 10^{-13}; \qquad pK_u^{II} \sim 12{,}3;$$

$$K_u^{III} \text{ zwischen 4 bis } 5 \cdot 10^{-14}; \quad pK_u^{III} = 13{,}4 \text{ bis } 13{,}3.$$

Die 3. Stufen von Borsäure und Arseniger Säure sind gleich stark. Für eine genaue Bestimmung müßte allerdings die Nähe der 2. Stufe in beiden Fällen berücksichtigt werden.

[15] *F. L. Hahn* und *R. Klockmann*, Z. physik. Chem., Abt. A **151**, 80 (1930).

[16] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 843. Berlin. 1943.

Tabelle 1.

Autor	Temperatur	K_{III}	pK^{III}	Konz. mol/L	Methoden und Bemerkungen
1. *G. A. Abott* und *W. C. Bray*, J. Amer. chem. Soc. **31**, 729 (1909)	18°	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$*	12,44	0,02—0,1	Verteilung; Leitfähigkeit; daraus α, also Aktiv.-Konst.
2a. *E. B. R. Prideaux* (1. Arbeit), J. chem. Soc. London **99**, 1224 (1911)	16°	$3 \cdot 10^{-12}$	11,52	0,03	pot. Titr.; α-Werte von *Abott*
2b. und *A. T. Ward* (2. Arbeit), ebenda **125**, 423 (1924)	Zi.-T.	$1-1{,}3 \cdot 10^{-12}$*	12—11,89	0,02	pot. Titr.; *Lewis-Randall*-Aktivitätskoeffizient
3. *St. Blanc*, J. Chim. physique **18**, 28 (1920)	—	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$	11,64	—	Leitfähigkeitstitration; kolorimetrisch
4. *L. Michaelis* und *M. Mizutani*, Z. physik. Chem. **116**, 135 (1925)	14°	$2{,}95 \cdot 10^{-12}$	11,53	0,01	pot. pH; Konstanten bei Alkoholzusatz
5a. *H. T. S. Britton* (1. Arbeit), J. chem. Soc. (London) **1927**, 614	20°	$2{,}7 \cdot 10^{-12}$	11,57	sehr verdünnt	pot. Titr.
5b. (2. Arbeit) mit *R. A. Robinson*, Trans. Faraday Soc. **28**, 531 (1932)	18°	$1{,}78 \cdot 10^{-12}$	11,75	0,04	pot. Titr.; Glaselektrode
6. *I. M. Kolthoff*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 350 (1927)	18°	$5 \cdot 10^{-13}$*	12,3	0,05	pot. pH; auf $c \to 0$ extrapoliert
7. *N. Bjerrum* und *A. Unmack*, Det. Kgl. danske Vidensk. Selsk. **9**, 1 (1929)	18°	$3{,}5 \cdot 10^{-13}$*	12,46	0,01—0,03	pot. pH; auf $c \to 0$ extrapoliert
8. *I. N. Kugelmass*, Biochemic. J. **23**, 587 (1930)	20°	$1{,}02 \cdot 10^{-12}$	11,99	—	—
9. *F. L. Hahn* und *R. Klockmann*, Z. physik. Chem., Abt. A **151**, 80 (1930)	~ 20°	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$*	11,89	gesättigte Lösung	pot. Titr. konz. Lösgn.; Aktiv.-Koeff. von *Prideaux*

* Sind als Aktivitätskonstanten anzusehen.

VI. Die 3. Dissoziationskonstante von H_3PO_4.

Für die 3. Stufe dieser Säure liegen in der Literatur reichliche Angaben vor (siehe Tabelle 1). Auf wie verschiedene Art K^{III} berechnet worden ist, soll kurz aufgezeigt werden.

Abott und *Bray* bestimmten den Hydrolysengrad von $Na_2NH_4PO_4$ aus der Verteilung des gebildeten NH_3 zwischen Wasser und Chloroform. Unter Annahme vollständiger Dissoziation des Salzes in der Lösung erhielten sie mit $p_w^{18} = 14{,}23$ einen vorläufigen Mittelwert:

$$K^{III} \sim 7 \cdot 10^{-13}; \quad pK^{III} \sim 12{,}16.$$

Außerdem bestimmten sie aber aus Leitfähigkeitsmessungen den Dissoziationsgrad $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$ und gewannen damit eine angenäherte Aktivitätskonstante (s. letzter Abschnitt von I).

Prideaux (1. Arbeit) verwendete zur Berechnung $p_w^{16} = 14{,}27$ und die *Abott*schen α-Werte. Für seinen in 0,1 n Lösung von Na_3PO_4 gefundenen pH-Wert (12,23) berechnet sich nach (10):

$$K_u^{III} = 1{,}6 \cdot 10^{-12}; \quad pK_u^{III} = 11{,}80,$$

ein ganz brauchbarer Wert. 13 Jahre später unternahm *Prideaux* (2. Arbeit) Messungen an verdünnteren Lösungen. Mit den zu jener Zeit eben bekannt gewordenen Einzelaktivitätskoeffizienten von *Lewis* und *Randall*[17] wurde schließlich eine Aktivitätskonstante angegeben. Die zu großen Werte für dieses K_0 rühren daher, daß einerseits die verwendeten Aktivitätskoeffizienten für die gegebene Ionenstärke zu groß sind, anderseits $f_{PO_4^{---}}$ im Verhältnis zu $f_{HPO_4^{--}}$ sicher als zu groß angenommen wurde.

Michaelis und *Mizutani* untersuchten die Veränderung der Dissoziationskonstanten K bei Alkoholzusatz; der für reine H_3PO_4 sich ergebende K-Wert ist sehr groß. Verfasser finden die Ermittlung höherer Dissoziationsstufen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da sich die Aktivitätskoeffizienten verschieden geladener Ionen nicht gleichmäßig mit der Konzentration ändern, deren Verhältnis also keinesweg mit 1 angenommen werden dürfe.

Der erste K-Wert von *Britton* ist ebenfalls sehr hoch. Zusammen mit *Robinson* bestimmte er später (2. Arbeit) mit Hilfe der Glaselektrode nochmals die Konstante und verglich sie mit eigenen Messungen mit der Antimon- und Wolframelektrode. Diese letzten K-Werte fügen sich alle gut in unsere Messungen ein.

Etwa gleichzeitig korrigierte *Kolthoff* seine an äquimolaren Mischunge

[17] *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik, S. 327, übers. v. *Redlich*. Wien. 1927.

von sek. und tert. Na-Phosphaten gefundenen pH-Werte auf das Ionenaktivitätsverhältnis = 1 und den pH-Wert der verdünntesten Lösung mit der einfachen *Debye-Hückel*-Gleichung auf $c \to 0$; pH ist dann gleich pK_0. Diese Art der Ermittlung ist sehr sicher.

Als nächste bestimmten *N. Bjerrum* und *A. Unmack* auf Grund umfangreicher Versuche ebenfalls mit der *Debye-Hückel*-Gleichung durch Extrapolation auf $c \to 0$ eine Aktivitätskonstante. Da hier die Meßdaten zugänglich sind, haben wir aus ihnen mit (10) K_u^{III} berechnet und in Abb. 6 mit $\diagdown$ eingetragen. Die Übereinstimmung mit unseren Werten ist gut (*Bjerrums* Werte gelten für 18° C, doch ist der Temperaturkoeffizient der Dissoziationskonstante von H_3PO_4 nicht groß).

Zum Abschluß sei die Arbeit von *Hahn* und *Klockmann* erwähnt. Durch Titration einer *gesättigten* Lösung von Na_2HPO_4 mit *20 n* Natronlauge gelang es den Verfassern, die 3. Stufe von H_3PO_4 sichtbar zu machen. Zur Berechnung wurden allerdings die von *Prideaux* verwendeten Aktivitätskoeffizienten herangezogen, in der Annahme, daß sich zwar der Einzelwert, nicht aber das Verhältnis ändere. Wie wenig dies richtig ist, haben wir bereits festgestellt; es sei aber doch noch durch ein einfaches Zahlenbeispiel erläutert. Aus der Tabelle von *Kielland*[7] entnimmt man für die Ionenstärken 0,05 und 0,1 bei 25° C folgende Aktivitätskoeffizienten:

Γ	0,05	0,1
$f_{HPO_4^=}$	0,445	0,355
$f_{PO_4^{---}}$	0,16	0,095

Der Ausdruck $f_{PO_4^{---}}/f_{HPO_4^=}$ ergibt sich für die beiden Ionenstärken zu 0,36 bzw. 0,27; das bedeutet eine Differenz von rund 30%.

Ehe wir dieser mannigfaltigen Aufzählung unsere eigenen Ergebnisse anreihen, muß festgestellt werden, daß die Verschiedenheit der Zahlenwerte letzten Endes doch weniger auf Meßfehler als auf eine mangelnde *einheitliche* Berechnungsweise zurückgeht, deren Schwierigkeit wir in I klarzustellen versucht haben.

Eine weitere Schwierigkeit auf diesem Gebiete bedeuten die in den *Tabellenwerken* vorhandenen Fehler. So sind z. B. die Konstanten von *Prideaux*[18] (2. Arbeit), *Kolthoff*,[19] *Hahn*[20] und *Larsson*[21] *nicht* als Aktivitäts-

[18] *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. I, S. 649. Berlin. 1927.
[19] *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. IIb, S. 1080. Berlin. 1931.
[20] *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. IIIc, S. 2104. Berlin. 1936.
[21] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 845. Berlin. 1943.

konstanten angegeben. Temperaturen[22], Konzentrationen[23], Literaturangaben[24], ja Zahlenwerte[25] sind falsch tabelliert u. a. m.

Wir haben wie bisher das pH kolorimetrisch an verschieden konzentrierten Na_3PO_4-Lösungen (Na_2HPO_4 p. a. in der entsprechenden Menge NaOH gelöst) verfolgt. Die nach (10) für $n = 0{,}04$ bis 0,1 ermittelten Werte sind:

$$K_u^{III} \text{ zwischen } 1{,}1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-12}; \quad pK_u^{III} = 11{,}95 \text{ bis } 11{,}70.$$

In Abb. 6 sind pH- wie pK_u-Werte gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$ aufgetragen.

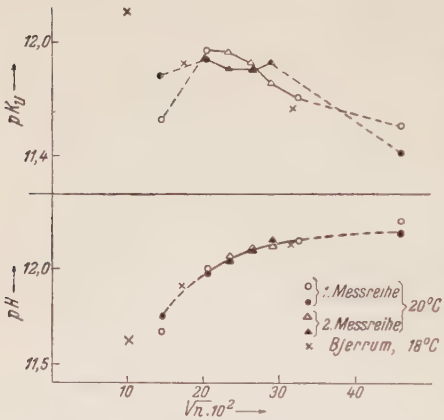


Abb. 6. *Phosphorsäure*, 3. Stufe.
Unten: pH-Werte in Lösungen von tert. Na-phosphat gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
Oben: pK_u-Werte gegen $\sqrt{n} \cdot 10^2$.
— $n = 0{,}04$ — 0,1.
--------- $n < 0{,}04$ bzw. $> 0{,}1$.

Von einer Extrapolation auf $c \to 0$ sehen wir infolge der Unsicherheit von f_{OH^-} vorläufig ab, doch hoffen wir in einer späteren Arbeit eine befriedigende Lösung angeben zu können.

Die gute Übereinstimmung unserer kolorimetrischen pH-Werte im Bereich $n = 0{,}03$ bis 0,1 mit den besonders sorgfältigen potentiometrischen pH-Bestimmungen von *Bjerrum* und *Unmack* zeigt die Leistungsfähigkeit unserer Methode.

VII. Die 3. Dissoziationskonstante der Arsensäure.

Vollkommen analog zu H_3PO_4 wurden pH-Messungen an Lösungen von Na_3AsO_4 (Na_2HAsO_4 p. a. *Merck* in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst) bei verschiedener Konzentration vorgenommen und ausgewertet. Im Bereich $n = 0{,}03$ bis 0,1 fanden wir:

$$\text{für } K_u^{III} \text{ von 4 bis } 5 \cdot 10^{-12}; \quad pK_u^{III} = 11{,}4 \text{ bis } 11{,}3.$$

[22] *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. I, S. 649. Berlin. 1927: *Michaelis*, H_3PO_4 3. Stufe, nicht 16, sondern 14° C.

[23] *Landolt-Börnstein*, Hw., Bd. II, S. 1129, Berlin, 1923: *Euler*, Glukose 0° C; Verdünnung nicht 1, sondern 2. — *Landolt-Börnstein*, Hw., Bd. II S. 1120. Berlin, 1923: *Abott*, H_3PO_4, 3. Stufe, Verdünnung nicht bis 1000 sondern 50.

[24] *Landolt-Börnstein*, Erg., Bd. IIb, S. 1090: *Larsson*, Salicylsäure 2. Stufe: falsches Zitat. Richtig ist: Z. anorg. allg. Chem. **183**, 30 (1929)

[25] *J. D'Ans* und *E. Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker S. 843. Berlin. 1943. H_3AsO_4, 3. Stufe, nicht $3{,}95 \cdot 10^{-12}$, sondern $2{,}95 \cdot 10^{-1}$

n der Literatur sind zwei Werte für die 3. Stufe dieser Säure angegeben:

Blanc[26]: $K^{III} = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$; $pK^{III} = 9{,}21$ bei 25° C; Hydrol.; kolor.

Britton[27]: $K^{III} = 2{,}95 \cdot 10^{-12}$; $pK^{III} = 11{,}53$ bei 18° C; pot.; Glaslektrode.

Der erste, sicher falsche Wert beruht auf dem Versuch, mittels Leitähigkeitstitration den 3. Knickpunkt zu finden, wobei das zugehörige pH nit offenbar ungeeigneten Indikatoren kolorimetrisch ermittelt wurde. – Der Wert 11,53 von *Britton* für $n < 0{,}03$ und 18° C zeigt befriedigende Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Auffallend und zu erwähnen ist die Tatsache, daß die 3. Stufe bei H_3AsO_4 ein wenig stärker ist als bei H_3PO_4. Die ersten Stufen verhalten sich umgekehrt; die zweiten Stufen scheinen etwa gleich stark zu sein.

Zusammenfassung.

pH-Werte verschieden konzentrierter Lösungen von Mono- und Di-Na-Glukosat, Di-Na-Salicylat, Na_2HBO_3, Na_3BO_3, Na_3PO_4, Na_3AsO_4 wurden kolorimetrisch auf $\Delta pH \leqq 0{,}05$ ermittelt; die Titration einer NaH_2AsO_3-Lösung mit 1 Mol NaOH wurde, ebenfalls kolorimetrisch, verfolgt (II bis VII). Aus den pH-Werten wurden die zugehörigen Säuredissoziationskonstanten berechnet und die Berechnungsweisen diskutiert (I).

Es ist uns ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Prof. *L. Ebert* für sein besonderes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

[26] *St. Blanc*, J. Chim. physique **18**, 28 (1920).
[27] *H. T. S. Britton* und *P. Jackson*, J. chem. Soc. London **1934**, 1048.

Studien über die Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrahydrofuran.

Von

H. Schmid, A. Maschka und H. Frauenschill.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. März 1949.)

Nach unseren Untersuchungen über die Reaktion zwischen Tetrahydrofuran und Stickstofftetroxyd[1] haben wir die Einwirkung der Salpetersäure auf Tetrahydrofuran studiert. Die bisherige Literatur über den Umsatz des Tetrahydrofurans mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure beschränkt sich auf einige Patente der I. G. Farbenindustrie[2], von denen beispielsweise das It. Pat. 388682 vom 5. 12. 1940 folgende Vorschrift enthält: In 6,62 Teile einer 65%igen Salpetersäure, der 0,04 Teile Natriumnitrit zugesetzt wurden, wird langsam ein Teil Tetrahydrofuran (94%ig) einfließen gelassen. Durch Kühlen wird die Reaktionstemperatur auf 20 bis 25° C gehalten.

Unsere stöchiometrischen Untersuchungen über die Bildung von Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran und Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff ergaben, daß der Stickstoff in den Endprodukten in Form von elementarem Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd vorliegt. Die Analyse der beim Umsatz von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure entstandenen Endprodukte führte zu dem gleichen Ergebnis.

Versuchsdurchführung.

Es wurden durchwegs 0,101 Mole Tetrahydrofuran mit 235 ccm Salpetersäure von 50 Gew.-% (*Merck*, pro analysi) zur Reaktion gebracht; die Kon

[1] *H. Schmid* und *A. Maschka*, Mh. Chem. **80**, 235 (1949).

[2] I. G. Farbenindustrie, It. P. 388682 vom 5. 12. 1940, Belg. P. 444242 vom 22. 1. 1942, 445957 vom 15. 6. 1942.

zentration des Tetrahydrofurans betrug daher 0,43 Mole pro Liter Lösung. Das Tetrahydrofuran wurde über Kalk destilliert und nur die zwischen 64 und 65° C übergehende Fraktion zum Umsatze verwendet. Bei einzelnen Versuchen wurde salpetrige Säure von der Konzentration 0,01 Mol pro Liter vorgelegt. Die Reaktion wurde bei 8, 20 und 40° C vorgenommen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen verläuft sie so gemäßigt, daß der isotherme Ablauf gewährleistet war. Sie erfolgte in einem 7 l großen Kolben, der mit einem Hahntrichter für die Beschickung und mit zwei Ableitungsröhren zum Evakuieren und zum Gasprobeziehen versehen war. Der Hahntrichter und die mit einem Hahn versehene Evakuierungsröhre wurde nach dem Gebrauche abgeschmolzen. Die Röhre zum Gasprobeziehen trug ein Zerbrechventil nach *Bodenstein*. Der Reaktionskolben hatte also während des Reaktionsablaufes weder Schliff noch Hahn, so daß keinerlei Fehler durch Undichtigkeiten entstehen konnten.

Nach Beendigung der Reaktion wurde durch Betätigung des Zerbrechventils eine Gasprobe aus dem Reaktionskolben in einen angeschalteten Gasprobekolben übergeführt. Reaktionskolben und Gasprobekolben waren anfangs mit reinstem Stickstoff gefüllt und auf 2 mm Hg ausgepumpt. Diese Stickstoffmenge wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Durch Beschickung des Gasprobekolbens mit 7 n Natronlauge wurden Stickstofftetroxyd bzw. -dioxyd und Stickoxyd — soweit es mit Stickstoffdioxyd N_2O_3 geben kann — absorbiert. Die Druckmessung geschah mit Hilfe eines *Bodenstein*-Quarzmanometers. Die nicht absorbierten Gase wurden in eine mit Quecksilber gefüllte Bürette übergeführt. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Gase erfolgte auf gasvolumetrischem Wege. Der Wasserdampf wurde bei — 80° C (Aceton-Kohlensäureschnee) kondensiert; von den zurückbleibenden Gasen — Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoff — wurden Stickoxydul und Stickoxyd mittels flüssiger Luft bei — 180° C kondensiert und das Volumen des zurückbleibenden Stickstoffs gemessen. Die Bestimmung des Stickoxyds im wieder verdampften Stickoxydul-Stickoxydgemisch erfolgte durch schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung, die Stickoxyd zu Salpetersäure oxydiert. In der Absorptionslauge wurde der Nitritstickstoff mit Kaliumpermanganat und der Gesamtstickstoff nach *Devarda* bestimmt. Da bei unseren Versuchen Stickoxyd gegenüber Stickstoffdioxyd im Überschuß war, wird das gesamte Stickstoffdioxyd durch Lauge in Form von N_2O_3-Stickstoff gebunden. Nitritstickstoff und Gesamtstickstoff sind daher in diesem Falle gleich. Zur Bestimmung des Kohlendioxyds wurde die Lauge mit Salzsäure neutralisiert (bis zur schwachen Rosafärbung von Phenolphthalein), einer gemessenen überschüssigen Menge Aminosulfosäure zugeführt und die Lösung mit Lauge zurücktitriert (Indikator Methylorange). Da sich beim Umsatz der Aminosulfosäure mit Nitrit

$$NaNO_2 + NH_2SO_3H = NaHSO_4 + N_2 + H_2O$$

die zu neutralisierende Säuremenge nicht ändert, entspricht der Unterschied zwischen der Laugenmenge, die der Aminosulfosäure äquivalent ist, und dem Verbrauch an Lauge bei der Rücktitration dem Gehalt an Bikarbonat[3]. Die Bernsteinsäure in der Reaktionslösung wurde nach Eindampfen zur Trockene auf gravimetrischem Wege bestimmt. Die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben, daß die gewonnene Bernsteinsäure völlig rein war.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Ausgangsmengen: Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure (10,5 n) 235 ccm. Bei Versuch 2 und 3 außerdem 0,0027 Mole Natriumnitrit.

Versuchsnummer	Reaktionstemp.	Reaktionsdauer	Endmengen						
			Bernsteinsäure		NO_2	NO	N_2O	N_2	CO_2
	°C	Stunden	Mole	%[4]	Mole				
1	8	62	0,0855	84,6	0,0461	0,1407	0,0097	0,0181	0,0271
2	8	28	0,0843	83,4	0,0341	0,1472	0,0124	0,0189	0,0262
3	8	15	0,0853	84,0	0,0346	0,1270	0,0097	0,0185	0,0256
4	20	24	0,0729	72,0	0,0650	0,1321	0,0083	0,0217	0,0351
5	20	2	0,0707	71,0	0,0384	0,1499	0,0131	0,0218	0,0292
6	40	12	0,0617	61,0	0,0483	0,1409	0,0152	0,0411	0,0987
7	40	12	0,0617	61,0			0,0177	0,0401	0,1027

Die Versuchsreihe zeigt mit steigender Temperatur ein starkes Absinken der Ausbeute an Bernsteinsäure und ein beträchtliches Ansteigen des gebildeten Kohlendioxyds und auch des Stickstoffes.

Nach Versuch 2 und 3 ist die Reaktion bei 8° C jedenfalls unter 15 Stunden beendet, da sich die Zusammensetzung der Endprodukte über 15 Stunden Reaktionsdauer praktisch nicht ändert.

Wie lange die Reaktionszeit bei 20° und 40° C mindestens sein muß, um die in der Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten an Bernsteinsäure zu erhalten, zeigen die beiden nächsten Versuchsreihen. Nach den in den Tabellen 2 und 3 angegebenen Reaktionszeiten wurden dem Reaktionsgemisch jeweils Proben entnommen und am Wasserbad zur Trockene eingedampft.

Tabelle 2.

Ausgangsmengen: Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure 10,7 n 230 ccm. Natriumnitritlösung (0,5355 Mol/l) 5 ccm.

Reaktionstemperatur 20° C	
Zeit in Minuten	Bernsteinsäure Ausbeute in %
15	38,4
20	50,0
40	69,0
120	72,9
240	72,6
360	72,8

Tabelle 3.

Reaktionstemperatur 40° C	
Zeit in Minuten	Bernsteinsäure Ausbeute in %
10	59,1
20	61,0
30	61,4

[3] *A. Maschka* und *H. Frauenschill*, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 128 (1948).

[4] Bezogen auf Tetrahydrofuran.

Um den Einfluß der salpetrigen Säure auf die Reaktion der Salpetersäure mit Tetrahydrofuran klarzulegen, wurde auch Salpetersäure verwendet, die von salpetriger Säure durch Zusatz von Aminosulfosäure

Tabelle 4.
Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure 10,7 n 230 ccm.

$(HNO_2)_{Anfang}$ Mole/l	Bernsteinsäure Ausbeute in %	
	Reaktionstemp. 8° C Reaktionsdauer 24 Stunden	Reaktionstemp. 40° C Reaktionsdauer 2 Stunden
0,0110	84,2	61,3
0,1645	84,8	60,7
0,3288	83,2	60,9
0,4935	85,1	—

völlig befreit war. Die Reaktion sprang dabei auch nach $1^1/_2$stündigem Erwärmen auf 50° C nicht an. Dagegen setzte die Reaktion bei Zusatz von 0,01 Mol Natriumnitrit pro Liter auch bei 8° C sofort ein. Daß der

Tabelle 5.
Reaktionstemperatur 8° C. Verdünnungsverhältnis $V = 10$.

Zeit t in Stunden	Schichtdicke s in mm	Extinktion E	$\frac{E}{s} \cdot V = C$
0,083	50,02	0,186	0,37
0,5	50,02	0,270	0,54
1	50,02	0,336	0,67
1,5	50,02	0,370	0,74
2	50,02	0,377	0,75
4	50,02	0,441	0,88
6	29,97	0,310	1,03
8	29,97	0,323	1,08
10	29,97	0,304	1,01
23	29,97	0,309	1,03
35	29,97	0,313	1,04
73	29,97	0,305	1,02
99	29,97	0,322	1,07

Tabelle 6.
Reaktionstemperatur 25° C. Verdünnungsverhältnis $V = 25$. Schichtdicke s in mm: 20,05.

Zeit t in Stunden	Extinktion E	$\frac{E}{s} \cdot V = C$
0,167	0,342	4,27
0,5	0,371	4,65
1	0,383	4,80
2	0,387	4,85
11	0,402	5,00
35	0,380	4,75
59	0,371	4,65
83	0,378	4,73
107	0,367	4,61
131	0,358	4,48
155	0,347	4,35

Umsatz mit gewöhnlicher 10 n Salpetersäure auch ohne Nitritzusatz erfolgte, ist darauf zurückzuführen, daß die Salpetersäure geringe Mengen an salpetriger Säure enthält. Salpetrige Säure ist somit eine wesentliche Reaktionskomponente bei der Oxydation des Tetrahydrofurans durch Salpetersäure. Die Anfangskonzentration der salpetrigen Säure ist aber für die Ausbeute an Bernsteinsäure unwesentlich (Tabelle 4).

Welche Rolle die salpetrige Säure im Reaktionsmechanismus spielt, zeigt der Nachweis, daß bei der Oxydation des Tetrahydrofurans durch Salpetersäure eine Nitrolsäure als Zwischenprodukt auftritt. Das Reaktionsgemisch wird nämlich beim Versetzen mit überschüssigem

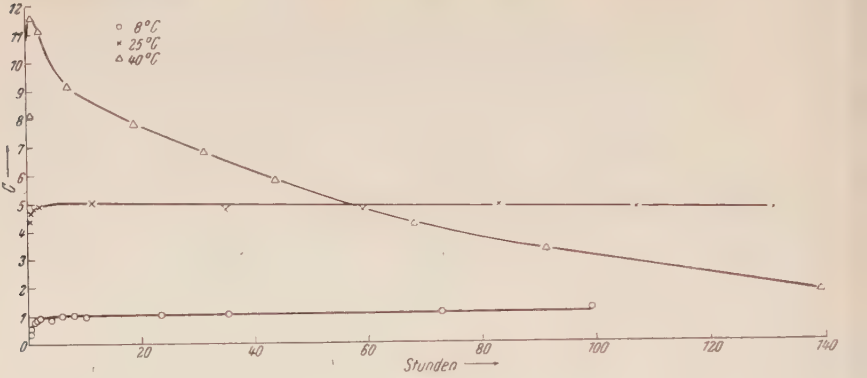


Abb. 1.

Alkali intensiv rot. Wie nachfolgende Versuche zeigen, kann die Änderung der Konzentration des Zwischenproduktes mit dem *Zeiß*schen Stufenphotometer unter Verwendung des Filters S 43,2 leicht gemessen werden.

Tabelle 7.

Reaktionstemperatur 40° C. Schichtdicke s in mm: 20,05.

Zeit t in Stunden	Verdünnungsverhältnis V	Extinktion E	$\frac{E}{s} \cdot V = C$
0,05	50	0,323	8,10
0,42	50	0,462	11,55
2	50	0,441	11,05
7	50	0,365	9,15
19	50	0,312	7,80
31	50	0,274	6,85
44	50	0,231	5,80
68	50	0,163	4,10
91,5	25	0,263	3,30
139	10	0,335	1,68
164,5	10	0,229	1,14

Es wurden der Reaktionslösung zu bestimmten Zeiten Proben entnommen, dieselben durch normale Lauge rot gefärbt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt (Verdünnungsverhältnis V) und bei Raumtemperatur photometriert. Die mit dem Verdünnungsverhältnis V multiplizierte Extinktion E pro Millimeter Schichtdicke s ist nach dem *Lambert-Beer*schen Gesetz der Konzentration des Zwischenproduktes proportional. Da der Extinktionskoeffizient der Zwischensubstanz unbekannt ist, kann ihre Konzentration nicht direkt, sondern nur die ihrer Konzentration proportionale Größe $C = \frac{E}{s} V$ ermittelt werden. Die aus den Tabellen 5 bis 7 zu entnehmenden Größen C sind als Funktion der Zeit in der Abb. 1

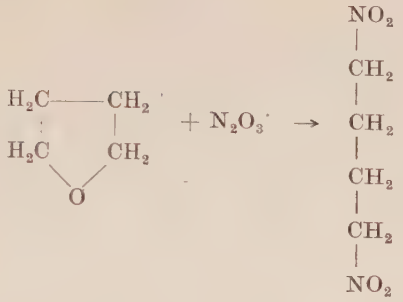
a) $H^+ + NO_3^- + HNO_2 \longleftrightarrow[5] N_2O_4 + H_2O$

b) $N_2O_4 \longleftrightarrow 2\,NO_2$

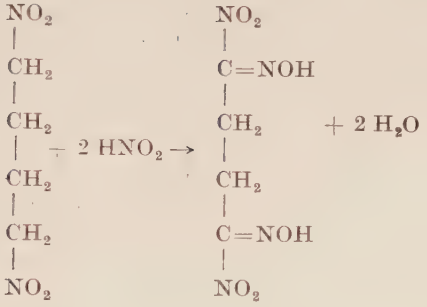
c) $2\,HNO_2 \longleftrightarrow N_2O_3 + H_2O$

d) $N_2O_3 \longleftrightarrow NO_2 + NO$

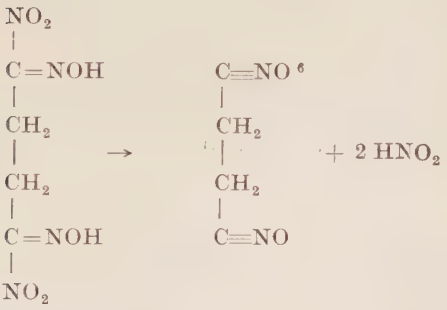
e)



f)



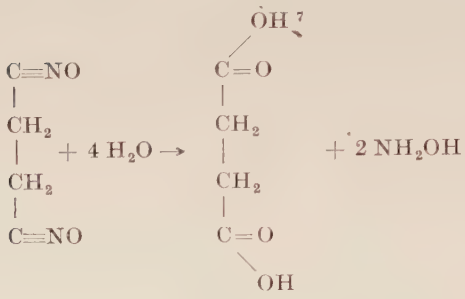
g)



---

[5] $\longleftrightarrow$ Zeichen für laufende Gleichgewichte; *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **40**, 235 (1934). Über die Reaktionen a bis d und l siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, Bd. II, S. 3ff. und 15, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Wien: Springer-Verlag; dort auch die Literatur über die Arbeiten von *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeitern.

[6] Für die Benznitrolsäure wurde der Übergang in Benznitriloxyd erst-

h)


i) $NH_2OH + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2\,H_2O$ [8]

j) $3\,NH_2OH \rightarrow (NH_2)_2NOH + 2\,H_2O$ [9]

k) $(NH_2)_2NOH + H_2O \rightarrow HNO_2 + 2\,NH_3$

l) $HNO_2 + NH_3 \rightarrow N_2 + 2\,H_2O$

graphisch wiedergegeben. Während bei den Versuchen bei 8° und 25° C die Konzentration des Zwischenproduktes tagelang stationär bleibt, sinkt sie bei 40° C nach 2 Stunden rapid ab.

Reaktionsbedingungen für die Photometerversuche:
Tetrahydrofuran 0,101 Mole. Salpetersäure 10,7 n 230 ccm. Salpetrigsäurekonzentration 0,011 Mole pro Liter.

Der Befund, daß salpetrige Säure eine wesentliche Reaktionskomponente bei der Oxydation des Tetrahydrofurans durch Salpetersäure ist, daß eine Nitrolsäure dabei als Zwischensubstanz auftritt und daß Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd als gasförmige Reaktionsprodukte auftreter, legt das nachstehende Reaktionsschema nahe; dabei sind die Reaktionen e bis l selbst wieder Bruttoreaktionen, die sich aus Urreaktionen zusammensetzen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure unter solchen Bedingungen studiert, daß sie bei 8°, 20° und 40° C isotherm abläuft.

malig von *H. Wieland* und *L. Semper*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 2522 (1906), festgestellt. Vgl. auch *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 418 (1907).

[7] Nach *A. Werner* und *H. Buss*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2193 (1894), ist Benznitriloxyd in Gegenwart von Säuren in Benzoesäure und Hydroxylamin spaltbar.

[8] *L. F. Audrieth*, J. physic. Chem. **34**, 541 (1930). — *R. Stratta*, Ind. chimica **7**, 435 (1932) und noch unveröffentlichte Untersuchungen von *H. Schmid* und *J. Absener*.

[9] *K. A. Hofmann* und *F. Knoll*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 937, 944 (1924).

2. Unter diesen Bedingungen reagiert Tetrahydrofuran mit Salpetersäure vorwiegend zu Bernsteinsäure; die dabei entwickelten Gase sind Stickstoffdioxyd, Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Kohlendioxyd.

3. Mit steigender Temperatur ist ein starkes Absinken der Ausbeute an Bernsteinsäure und ein beträchtliches Ansteigen des gebildeten Kohlendioxyds und Stickstoffs zu beobachten.

4. Salpetrige Säure erweist sich als wesentliche Reaktionskomponente beim Umsatz von Tetrahydrofuran mit Salpetersäure.

5. Es wurde eine Nitrolsäure als Zwischenprodukt nachgewiesen.

6. Die Veränderung der Nitrolsäurekonzentration im Verlaufe der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen wurde photometrisch verfolgt.

7. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde ein Reaktionsschema für die Bildung der Bernsteinsäure aus Tetrahydrofuran und Salpetersäure aufgestellt.

Der Einfluß von Chinonen auf verschiedene Stoffwechselfunktionen der Hefe.

(XV. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **Else Kriz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Systematische Untersuchungen über die Wirkung von Chinonen auf einzelne Stoffwechselprozesse der lebenden Zelle liegen nur wenige vor. Zu erwähnen ist hier besonders eine Arbeit von *Meyerhof* und *Randall*[1] über den Einfluß von Adrenochrom und 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure auf Atmung und Glykolyse von *Trypanosoma equiperdum*, weiters eine Untersuchung von *Ball, Anfinsen* und *Cooper*[2] über die Hemmwirkung verschiedener 2-Oxy-3-alkyl-1,4-naphthochinone auf Atmungsvorgänge verschiedener Organismen (Bernsteinsäureoxydase aus Rinderherz, *Plasmodium knowlesi*, Hefe und Gewebsschnitte von Affenleber) sowie eine von uns kürzlich in dieser Reihe publizierte Mitteilung über den Einfluß verschiedener Chinone auf die Permeabilität von *Beta vulgaris var. rubra*, sowie auf die Phosphatresorption der Hefezelle[3].

In der vorliegenden Arbeit sollen nun Untersuchungen über die Beeinflussung wesentlicher Stoffwechselfunktionen der Hefezelle, nämlich Gärung, Decarboxylierung von Brenztraubensäure, Atmung, Glykogenbildung, Gesamtlipoid- und Sterinbildung durch verschiedene Chinone beschrieben werden. Der Zweck dieser systematisch durchgeführten Versuche besteht darin, eine Korrelation zwischen den Wirkungen der Chinone auf diese Funktionen der lebenden Zelle und ihren hemmenden

[1] Arch. Biochem. **17**, 171 (1948).
[2] J. biol. Chemistry **168**, 257 (1947).
[3] Mh. Chem. **79**, 410 (1948).

Effekten auf das Wachstum der Hefe zu finden, wobei auch die Hemmwirkung der Chinone auf verschiedene isolierte Fermentsysteme, wie sie von anderen Autoren und auch von uns in mehreren Mitteilungen dieser Reihe beschrieben wurden, zu berücksichtigen sind.[3a]

Methodik.

Gärung. Die Gärungsversuche wurden mit Oberhefe der Rasse „Red Star", einem besonders widerstandsfähigen Stamm, vorgenommen. Die Hefe wurde für die Experimente folgendermaßen vorbereitet: 1 Öse voll Hefesuspension wurde je zweimal in 10 ccm Nährboden nach *Katznelson* (100 g Glucose, 30 g Pepton, 1 g KH_2PO_4, 0,3 g $MgSO_4$, 0,1 g NaCl, 0,1 g $CaCl_2$ ad 1000 ccm Wasser, p_H 5,6) 3 Tage lang bebrütet, die gewachsene Hefemenge abzentrifugiert und gewaschen.

Die Messungen erfolgten in der Manometeranordnung nach *Warburg.* Als Substrat wurde eine 0,5%ige Glucoselösung verwendet, welche in bezug auf Phosphatpuffer nach *Sørensen* $^1/_{15}$ molar war. Die auf die beschriebene Weise erhaltene Hefemenge suspendierten wir nun in 0,75 ccm der Substratlösung. Von dieser Suspension wurden 0,22 ccm in die Reaktionsgefäße eingefüllt und bei Versuchsbeginn 0,08 ccm der Lösung des Wirkstoffes — bei Blindversuchen die gleiche Menge Wasser — zugegeben. Die Gärversuche wurden bei 25° durchgeführt; die Messung des gebildeten CO_2 erfolgte in verschiedenen Zeitabständen.

Die gleichzeitig durch die Atmung stattfindende O_2-Aufnahme kann bei den Ergebnissen der Gärversuche rechnerisch vernachlässigt werden, da Überprüfungen ergaben, daß der dadurch verursachte Fehler sehr gering ist und jedenfalls in die Fehlergrenze der Methodik fällt.

Decarboxylierung der Brenztraubensäure. Diese Versuche wurden mit einem Reinzuchtstamm von Unterhefe durchgeführt, welcher vor den Experimenten zweimal auf Nährboden von *Katznelson* überimpft worden war. Von der letzten Suspension entnahm man 5 ccm und überimpfte auf 100 ccm desselben Nährbodens im Pasteurkolben, dem 5 γ Thiamin pro Kubikzentimeter zugesetzt wurden, da es sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß ohne diesen Zusatz gezüchtete Hefe unter den gewählten Bedingungen nicht imstande war, Brenztraubensäure in meßbarer Menge zu decarboxylieren.

Nach 3 Tagen wurde der Inhalt des Pasteurkolbens abzentrifugiert und der Rückstand in 15 ccm einer $^1/_2$%igen Lösung von Brenztraubensäure in Wasser aufgeschlämmt. Zur Messung des gebildeten CO_2 diente auch hier die Manometeranordnung nach *Warburg.* Für jeden Ansatz verwendeten wir 0,9 ccm der beschriebenen Hefesuspension, welcher 0,1 ccm der Wirkstofflösung — bei Blindversuchen 0,1 ccm Wasser — zugesetzt wurden. Die Messung erfolgte auch hier in verschiedenen Zeitabständen; die Versuchstemperatur war 25°.

Atmung. Die Atmungsversuche wurden mit Preßhefe bzw. Bierhefe vorgenommen. Die Hefe wurde gewaschen und in Wasser (0,04 g abgepreßte Hefe auf 1 ccm Wasser) suspendiert.

[3a] *Anmerkung während der Korrektur:* Zur Zeit der Abfassung der vorliegenden Mitteilung waren uns die umfassenden Arbeiten von *Fieser* und Mitarbeitern über Antimalariamittel aus der Naphthochinonreihe (Übersicht: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3151 [1948]) noch nicht zugänglich.

Die Messungen erfolgten ebenfalls in den *Warburg*-Manometern, wobei jeder Ansatz 0,5% Glucose, 0,5% Pepton und Phosphatpuffer nach *Sørensen* (p_H 6,8, $^1/_{15}$-molar) sowie 0,25 ccm der beschriebenen Hefesuspension und 0,1 ccm Wirkstofflösung bzw. Wasser bei Blindversuchen enthielt. Im Mittelraum der Reaktionskölbchen befand sich zur Absorption von CO_2 ein Filterpapierröllchen, welches 0,2 ccm 3,5-n KOH aufgesaugt hatte. Der O_2-Verbrauch wurde nach verschiedenen Zeitabständen gemessen und die Absolutwerte (Kubikzentimeter O_2) in üblicher Weise berechnet.

Glykogenbildung. Für diese Versuche verwendeten wir Bäckerhefe. Die Versuchsbedingungen entsprachen weitgehend denjenigen von *Brücke* und *Kaindl*[4], deren Methodik eine Modifikation einer älteren von *Pflüger* darstellt.

Aus einer Hefesuspension, welche pro Ansatz 0,5 g Preßhefe, 1,5 ccm $^1/_{15}$-molare Phosphatpufferlösung (p_H 6,8) sowie 1 ccm einer 10%igen Glucoselösung enthielt, wurden je 3 ccm entnommen und 2 ccm Wirkstofflösung, bzw. bei den Blindversuchen die gleiche Menge Wasser hinzugefügt. Hierauf ließ man die Ansätze unter guter Belüftung 5 Stunden lang im Thermostaten bei 25° stehen, gab dann 5 ccm 60%ige KOH hinzu und erhitzte darauf 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad. Die entstandene Mischung wurde dann zur Ausfällung des Glykogens mit 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 15 ccm 96%igem Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen.

Am nächsten Tag wurde das ausgefällte Glykogen abzentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand in 20 ccm siedenden Wassers aufgenommen. Man säuerte dann mit HCl (Endkonzentration 2,5% HCl in der Lösung) an, worauf zur Hydrolyse des Glykogens 3 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Die Mischung filtrierte man durch ein ausgekochtes Filter, neutralisierte genau und ließ nach Auffüllen auf 50 ccm über Nacht stehen. Am darauffolgenden Tag wurde die Glucose in einem äquivalenten Teil nach *Hagedorn-Jensen* (Modifikation von *Fujita* und *Iwatake*[4a]) titriert. Diese Methode hat gegenüber der von *Brücke* und *Kaindl* ausgeführten den Vorteil einer geringeren p_H-Empfindlichkeit, so daß kleine unvermeidliche Fehler beim Neutralisieren nicht so sehr ins Gewicht fallen. Die Werte sind mit einer Genauigkeit von 0,3 bis 0,4 mg Glykogen pro Gramm Hefe gut reproduzierbar.

Fett- und Sterinbildung. Je 10 g Bierhefe wurden gewaschen, in 100 ccm Nährlösung (20% Rohrzucker, 1,5% Pepton, 0,01% NaCl, 0,03% $MgSO_4$, 0,1% KH_2PO_4), in welcher der zu untersuchende Wirkstoff in entsprechender Konzentration gelöst war, suspendiert und 6 Tage lang bei 15° bebrütet.

Nach dieser Zeit wurde die Hefe abzentrifugiert, zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen und filtriert. Zur Bestimmung der Gesamtlipoide diente die Methode von *Gorbach*[5]. Die Hefe wird in einem verkürzten Reagensglas mit 1 ccm Toluol versetzt, das Reagensglas verschlossen und 2 Tage autolysieren gelassen. Darnach wird der Rückstand bei 50° getrocknet, dann staubfrei zerrieben und schließlich 2 Stunden mit Äther extrahiert. Man füllt darauf den Extrakt in einen geeichten Rundkolben, dessen Gewicht bekannt ist, mit Äther auf 25 ccm auf und entnimmt davon 5 ccm zur Sterinbestimmung. Der Äther wird dann abgedampft, der Kolben im Exsikkator getrocknet und gewogen.

[4] Wiener klin. Wschr. **59**, 367 (1947).
[4a] Biochem. Z. **242**, 43 (1931).
[5] Mikrochem. **12**, 165 (1933).

Zur Sterinbestimmung wurde der Äther von der entnommenen Probe abgedampft und weiter nach *Bernhauer*[6] verfahren: Der Rückstand wird in 5 ccm Benzol aufgenommen und mit einer Mischung von 2 ccm Essigsäureanhydrid und 6 Tropfen konzentrierter H_2SO_4 versetzt. Die Intensität der aufgetretenen Färbung mißt man nach 2 Minuten im Stufenphotometer *(Zeiß)*. Als Vergleichsskala dient nach *Bernhauer* eine 0,05%ige wäßrige Lösung von Naphtholgrün B, welche 2 mg Ergosterin entsprechen soll.

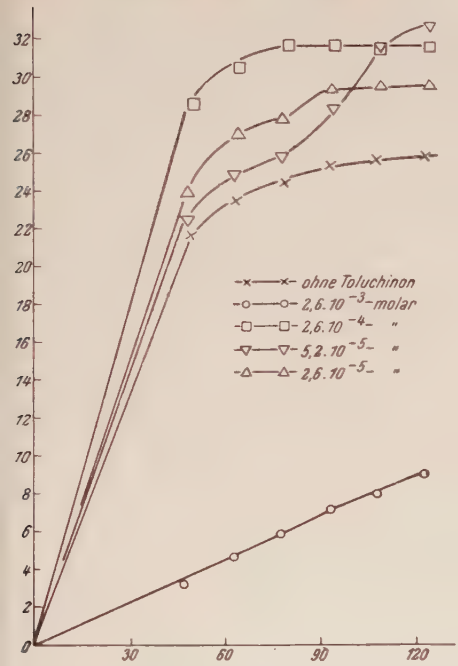


Abb. 1. Gärverlauf bei verschiedenen Konzentrationen von Toluchinon im Gäransatz. Abszisse: Zeit in Minuten. Ordinate: cmm entwickeltes CO_2.

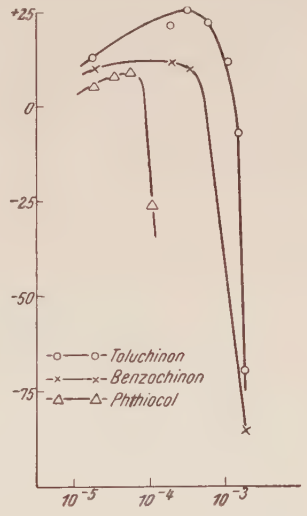


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Gärungsbeeinflussung durch Chinone. Abszisse: molare Konzentration der Wirkstoffe. Ordinate: Perzentuelle Abweichung der CO_2-Bildung vom Wert des unbeeinflußten Gärversuchs.

Ergebnisse.

Gärung. Die angewandten Chinone erwiesen sich in den Konzentrationen, in welchen sie ihre bekannten fungistatischen Wirkungen noch nicht entfalten, als *Gärungsförderer.* Dieser Effekt äußert sich in einer Erhöhung der endgültig gebildeten CO_2-Menge, nicht aber in einer wesentlichen Beschleunigung des Gärvorganges.

Abb. 1 zeigt die erhaltenen Gärkurven für verschiedene Konzentrationen von Toluchinon. Diese verlaufen allgemein normal mit der Ausnahme, daß bei der Wirkstoffkonzentration von $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 77 bis 79% der entwickelten CO_2-Menge (etwa 1 Stunde 15 Min.

[6] Biochem. Z. **280**, 388 (1935).

nach Versuchsbeginn) ein Wendepunkt eintritt. Dieser Effekt war in wiederholten Versuchen reproduzierbar, scheint aber bei geringer oder höheren Toluchinonkonzentrationen nur recht undeutlich oder gar nicht aufzutreten. Eine Erklärung für dieses Phänomen kann noch nicht gegeben werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Gärungsförderung ist in Abb. 2 wiedergegeben. Bei den meisten Chinonen ist es infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit unmöglich, den linken Ast der Kurve zu erhalten. Die Kurven der verschiedenen Chinone verlaufen fast durchwegs parallel und decken sich sogar in einigen Fällen (Toluchinon, *m*-Xylochinon, 2,6-Dimethoxybenzochinon und Thymochinon).

In Tabelle 1 sind die mit den verschiedenen Chinonen erhaltenen Daten bei mehreren Konzentrationen angeführt.

Tabelle 1. Der Einfluß verschiedener Chinone auf die Glucosevergärung durch Hefe (p_H 6,8; 25°; 3 Stunden; Reproduzierbarkeit der Methodik etwa ± 1,5%).

Substanz	Perzentuelle *Abnahme* (—) oder *Zunahme* (+) der gebildeten CO_2-Menge bei verschiedenen molaren Konzentrationen der Wirkstoffe				
	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Benzochinon	— 85	+ 11	+ 9	—	—
Toluchinon	— 71	+ 23	+ 14	—	—
m-Xylochinon	—	+ 21	+ 13	—	—
4-Methoxytoluchinon	—	+ 19	+ 10	—	—
Thymochinon	—	+ 25	+ 16	—	—
1,4-Naphthochinon	—	—	—	— 52	—
1,2-Naphthochinon	—	—	—	—	+ 27
2-Chlor-3-oxy-1,4-naphthochinon	—	+ 20	+ 4	—	—
Phthiocol	—	— 26	+ 7	—	—
Naphthazarin	—	—	—	—	+ 27

Decarboxylierung der Brenztraubensäure. In Übereinstimmung mit den Befunden von *Kuhn* und *Beinert*[7] über die Beeinflussung hochgereinigter Präparate von Brenztraubensäuredecarboxylase durch Chinone fanden wir auch bei lebender Hefe eine deutliche, wenn auch geringe Hemmung der Carboxylaseaktivität. Nur einige wenige Derivate des 1,4-Naphthochinons zeigten eine stärkere Beeinflussung der Brenztraubensäuredecarboxylierung.

Atmung. Sämtliche Chinone erwiesen sich als Hemmstoffe der Hefeatmung. Die durch die Substanzen bewirkte Verringerung der O_2-Aufnahme war bei Unterhefe allgemein größer als bei Oberhefe, wobei noch

[7] Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 102 (1947).

zu beachten ist, daß die absolute Atmungsgröße der Unterhefe nur etwa 20% derjenigen der Oberhefe entspricht.

Die Abhängigkeit der Atmungshemmung von der Chinonkonzentration ist für den Fall des Toluchinons in Abb. 3 wiedergegeben.

Tabelle 2. Hemmung der Decarboxylierung von Brenztraubensäure durch lebende Hefe bei verschiedenen Konzentrationen von Chinonen (ungepuffert in 0,5%iger wäßriger Brenztraubensäurelösung; 25°; 3 Stunden; Fehlergrenze der Methodik ± 1,5%).

Substanz	Perzentuelle *Verringerung* der CO_2-Bildung bei verschieden molarer Konzentration der Chinone im Versuchsansatz		
	$1 . 10^{-3}$	$1 . 10^{-4}$	$1 . 10^{-5}$
Benzochinon	52	3	0
Toluchinon	48	0	0
4-Methoxytoluchinon	—	19	0
2,6-Dimethoxybenzochinon	—	6	0
m-Dichlorchinon	—	7	0
p-Dichlorchinon	—	9	0
Chloranil	—	—	19
1,2-Naphthochinon	—	2	0
2-Chlor-1,4-naphthochinon	—	—	0
2-Methyl-1,4-naphthochinon	—	5	0
Lawson	—	90	15
Phthiocol	—	19	5
Naphthazarin	—	49	11
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon	—	0	0

Die Zeit-Umsatz-Kurven verlaufen vorerst geradlinig und werden mit fortschreitender Zeit etwas steiler. Dieser Effekt dürfte durch eine während der Versuchszeit stattfindende geringfügige Vermehrung der Hefezellen verursacht werden. In den mit Chinon beschickten Ansätzen ist diese Abweichung von der Geradlinigkeit etwas größer, was sich durch die große Wasserdampfflüchtigkeit der Chinone erklären läßt. Diese reichern sich während des Versuches allmählich in der zur Absorption des entstehenden CO_2 dienenden KOH im Mittelteil der Reaktionsgefäße an, wodurch die hemmende Chinonkonzentration im Versuchsansatz verringert wird.

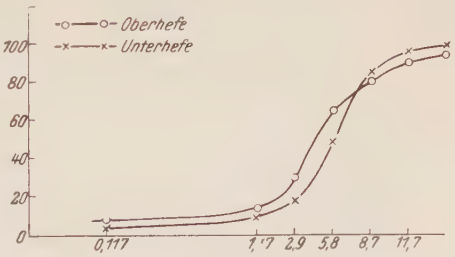


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Hemmung der Hefeatmung durch Toluchinon. Abszisse: Konzentration des Wirkstoffes in $x . 10^{-4}$-molar. Ordinate: Perzentuelle Atmungshemmung.

In den Tabellen 3 und 4 sind die erhaltenen Hemmwerte der Atmung von Oberhefe bzw. Unterhefe bei verschiedenen Chinonkonzentrationen wiedergegeben.

Tabelle 3. Der Einfluß verschiedener Chinone auf die Sauerstoffaufnahme durch Oberhefe (p_H 6,8; 25°; 3 Stunden; Fehlergrenze der Methodik ± 1,5%).

Substanz	Perzentuelle Hemmung der O_2-Aufnahme bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe		
	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$
Benzochinon	82,6	9,3	7,9
Toluchinon	97,5	11,0	7,2
m-Dichlorchinon	—	—	5,4
p-Dichlorchinon	—	5,9	5,0
4-Methoxytoluchinon	—	0	0
Chloranil	—	—	5,4
1,4-Naphthochinon	—	—	0
1,2-Naphthochinon	—	—	18,5
2-Chlornaphthochinon	—	—	10,6
2-Methyl-1,4-naphthochinon	—	—	9,4
2,3-Dichlornaphthochinon	—	—	8,3
Lawson	–	—	0
Phthiocol	—	—	6,5
Naphthazarin[8]	—	68,7	10,8

Tabelle 4. Der Einfluß verschiedener Chinone auf die Sauerstoffaufnahme durch Unterhefe (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 3).

Substanz	Perzentuelle Hemmung der O_2-Aufnahme bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe		
	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$
Benzochinon	88,9	15,4	8,4
Toluchinon	93,6	14,5	13,9
m-Dichlorchinon	—	31,4	14,6
p-Dichlorchinon	—	—	15,5
4-Methoxytoluchinon	—	10,0	8,4
2-Chlornaphthochinon	—	—	27,6
2-Methylnaphthochinon	—	—	27,6
Naphthazarin	—	—	26,8
Phthiocol	—	—	6,9

Die p_H-Abhängigkeit dieser Effekte wurde bei Toluchinon und Naphthazarin an Oberhefe untersucht. Es zeigte sich, daß die Maxima der durch diese Stoffe verursachten Atmungshemmungen etwa beim

[8] In 3%iger alkoholischer Lösung im Versuchsansatz.

Neutralpunkt liegen. Die absolute Atmungsgröße steigt nach *Borei*[9] mit sinkendem p_H an, was auch Kontrollversuche bestätigten. Die p_H-Abhängigkeit der Atmungshemmung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5. p_H-Abhängigkeit der Atmungshemmung bei Oberhefe durch Toluchinon und Naphthazarin (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 3).

p_H	Perzentuelle Hemmung der O_2-Aufnahme bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe				
	Toluchinon			Naphthazarin	
	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$5{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}17 \cdot 10^{-4}$	$1{,}17 \cdot 10^{-5}$
5,2	81,7	45,3	7,0	62,8	4,9
5,6	81,2	41,4	7,0	61,2	10,9
6,2	84,4	47,4	9,0	65,7	10,1
6,8	86,4	50,2	11,0	68,7	10,8
7,4	89,7	52,1	12,8	70,5	12,4
8,0	88,7	46,4	—	49,0	7,5

Schließlich wurden auch Versuche durchgeführt, welche die Frage klären sollten, ob die Chinone in dieselbe Reaktionsfolge bei der Atmung der Hefe eingreifen wie das Cyanidion. Zu diesem Zwecke wurde eine Hefefraktion mit derjenigen Menge KCN behandelt, welche gerade 50%ige Hemmung der Hefeatmung bewirkt und zu diesem Versuchsansatz nunmehr die Chinone in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6. Hemmung der Atmung der Oberhefe durch Chinone mit und ohne Cyanidzusatz (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 3; „Cyanid" bedeutet immer, daß der Versuchsansatz in bezug auf KCN $8 \cdot 10^{-4}$ molar ist).

Substanz	Perzentuelle Hemmung der O_2-Aufnahme bei verschieden molarer Konzentration der Chinone					
	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$		$1{,}17 \cdot 10^{-4}$		$1{,}17 \cdot 10^{-5}$	
	mit Cyanid	ohne Cyanid	mit Cyanid	ohne Cyanid	mit Cyanid	ohne Cyanid
Benzochinon ...	78,2	82,6	10,1	9,3	3,0	7,0
Toluchinon	88,4	97,5	11,0	11,0	6,2	7,2
Naphthazarin ..			69,0	68,7	8,2	10,8
Phthiocol			62,0	58,0	2,0	6,5

Die perzentuelle Verringerung der O_2-Aufnahme der Hefe ist also durch den Zusatz von Cyanidionen nur wenig beeinflußbar. In manchen Fällen ist sogar die cyanidvergiftete Hefe weniger chinonempfindlich

[9] Biochem. Z. **316**, 160 (1944).

als die nicht vorbehandelte, was vielleicht eine Reaktion zwischen Cyanid und Chinon vermuten läßt. Jedenfalls kann von einer Addition der Effekte nicht die Rede sein, was dafür spricht, daß Chinon und Cyanid an derselben Reaktionsreihe angreifen.

Glykogenbildung. Die von uns verwendete Bäckerhefe enthielt ursprünglich zwischen 25 und 30 mg Glykogen pro Gramm Hefe; diese Menge stieg in Blindversuchen unter den im methodischen Teil geschilderten Bedingungen auf 35 bis 45 mg. Bei Zugabe der Chinone zeigte sich nun eine Hemmung der Glykogenbildung, welche in einer bemerkenswerten Weise von der Chinonkonzentration abhängig war: der Hemmeffekt war bei etwa $4 \cdot 10^{-5}$-molarer Konzentration der Wirkstoffe im Versuchsansatz am stärksten und fiel nach beiden Seiten der Konzentrationsreihe ab. Diese Verhältnisse sind in Abb. 4 wiedergegeben. Zum Vergleich sind auf dieser Abbildung auch die entsprechenden Kurven für zwei Hemmstoffe anderer Gruppen, nämlich Jodacetat und Natrium-

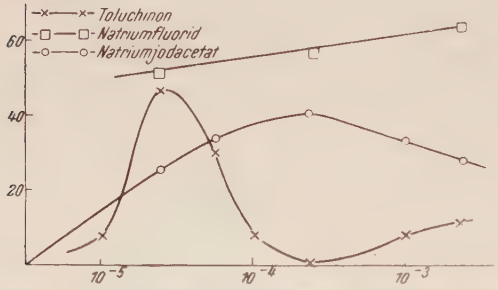


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Hemmung der Glykogenbildung der Hefe durch Toluchinon, Natriumfluorid und Natriumjodacetat. Abszisse: Molare Konzentration der Wirkstoffe. Ordinate: Perzentuelle Hemmung der Glykogenbildung.

Tabelle 7. Perzentuelle Hemmung der Glykogenbildung bei Bäckerhefe durch verschiedene Chinone (p_H 6,8; 25°; 5 Stunden; Fehlergrenze der Methodik ± 4%).

Substanz	Perzentuelle Hemmung der Glykogenbildung bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe			
	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Toluchinon	10	0	47	8
4-Methoxytoluchinon	—	10	59	9
2,6-Dimethoxychinon	—	16	52	0
p-Xylochinon	—	13	62	10
m-Xylochinon	—	18	52	4
p-Dichlorchinon	—	—	6	0
m-Dichlorchinon	—	—	7	—
Thymochinon	—	7	26	—
1,4-Naphthochinon	—	—	—	55
1,2-Naphthochinon	—	—	—	0
2-Chlornaphthochinon	—	—	44	—
2-Chlor-3-oxynaphthochinon	—	33	50	—
Naphthazarin	—	—	—	0

fluorid aufgenommen. Wie man sieht, zeigt sich bei Jodacetat ein analoges Maximum der Hemmwirkung bei einer um eine Zehnerpotenz höheren Konzentration, während im Falle des Fluorids eine annähernd lineare Konzentrationsabhängigkeit gefunden wird.

In Tabelle 7 sind nun die Hemmungswerte für verschiedene Konzentrationen der einzelnen Chinone wiedergegeben. Die Werte für das Benzochinon erwiesen sich als nicht reproduzierbar, was mit der großen Zersetzlichkeit des Grundkörpers unserer Reihe erklärbar sein dürfte.

Fett- und Sterinbildung. Der Gesamtgehalt an Lipoiden schwankt bei der von uns verwendeten Hefeart zwischen 2 und 2,9%. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen steigt er auf 2,5 bis 3,8%. Sämtliche Werte sind auf das Trockengewicht der Hefe bezogen. Der Sterinanteil der Lipoidfraktion beträgt im Durchschnitt 17% und sinkt während des unbeeinflußten Versuches auf 14 bis 15%.

Einige Chinone zeigen einen deutlich je nach Konzentration verschiedenen Einfluß auf die Lipoidbildung durch Hefe. Konzentrationen dieser Chinone unter 10^{-4}-molar in der Nährlösung bewirken vermehrte Lipoidbildung, während höhere Konzentrationen (ab 10^{-3}-molar) eine Hemmung verursachen. Eine Anzahl untersuchter Chinone (Benzochinon, 2,6-Dimethoxybenzochinon, 1,2-Naphthochinon und 1,4-Naphthochinon) hatten in keiner untersuchten Konzentration einen Einfluß auf die Gesamtlipoidbildung.

Tabelle 8. Einfluß verschiedener Wirkstoffe auf die Gesamtlipoidbildung durch Unterhefe. Steigerung (+) oder Hemmung (—), ausgedrückt in Prozenten des Gesamtlipoidgehaltes der unbeeinflußten Hefe (p_H 5,6; 15°; 5 Tage Versuchsdauer; Fehlergrenze der Methodik ± 3%).

Substanz	Molare Konzentration der Wirkstoffe		
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Toluchinon	— 13	+ 32	+ 22
4-Methoxytoluchinon	0	+ 12	+ 5
Naphthazarin	—	—	+ 11
Natriumarsenat	— 33	— 10	0
Natriumjodacetat	— 36	— 28	— 24
Invertseife	+ 25	+ 8	+ 5

Zum Vergleich wurden auch Wirkstoffe anderer Gruppen auf ihren Einfluß auf die Lipoidsynthese unter den angewandten Bedingungen untersucht. Dabei erwiesen sich Natriumarsenat und Jodacetat als Hemmstoffe der Lipoidbildung, während eine Substanz vom Typus der Invertseifen, das Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid, eine deutliche Steigerung bewirkte.

Auch bei längerer Züchtung der Hefe in den Wirkstofflösungen erhält man sehr ähnliche Resultate. Die nach 12tägiger Bebrütung mit den Wirkstoffen erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze der Methodik mit den in Tabelle 8 berichteten überein.

Der Einfluß der Chinone auf die Zusammensetzung der Lipoidfraktion ist weitaus bedeutender als derjenige auf die Menge der erzeugten Lipoide. Die darauf geprüften Chinone erhöhen in niedrigeren Konzentrationen allgemein den Sterinanteil der Lipoidfraktion, wobei das Maximum dieses Effektes bei zirka 10^{-5}-molarer Konzentration der Wirkstoffe liegt. Die anderen untersuchten Wirkstoffe setzen hingegen allgemein den Sterinanteil herab.

Tabelle 9. Einfluß verschiedener Wirkstoffe auf den Steringehalt der Hefe. Steigerung (+) oder Abnahme (—) in Prozenten des Steringehaltes der Lipoidfraktion unbehandelter Hefe (p_H 5,6; 15°; 5 Tage Versuchsdauer; Fehlergrenze der Methodik ± 4%).

	Molare Konzentration der Wirkstoffe			
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Benzochinon	+ 28	+ 35	+ 50	0
Toluchinon	0	+ 7	+ 29	0
4-Methoxytoluchinon	0	+ 18	+ 34	0
1,4-Naphthochinon	—	—	+ 12	0
1,2-Naphthochinon	—	—	—	+ 9
Naphthazarin	—	—	+ 35	—
Natriumarsenat	— 13	— 11	— 8	—
Natriumjodacetat	— 27	— 34	— 17	—
Invertseife	— 22	— 8	— 6	—

Diskussion.

Bevor wir die möglichen Beziehungen zwischen dem Einfluß der Chinone auf die hier besprochenen Systeme und der antibiotischen Wirkung bzw. andere schon bekannte Effekte derselben Substanzen diskutieren, sollen hier noch die wesentlichsten Ergebnisse jeder Versuchsanordnung kurz behandelt werden.

Eine gärungsfördernde Wirkung der Chinone scheint in der Industrie bereits bekannt zu sein; allerdings ist es uns mit der einzigen Ausnahme eines kurzen Hinweises in einem Lehrbuch neuesten Datums[10] nicht gelungen, eine diesbezügliche Literaturstelle nachzuweisen.

Bei Betrachtung der Tabelle 1 fällt zuerst auf, daß die einzigen Chinone, welche in Konzentrationen von über 10^{-3}-molar im Versuchsansatz löslich sind, unter diesen Umständen eine starke Hemmung der Gärung bewirken. Diese hohen Konzentrationen erwiesen sich in den

[10] *A. Rippel-Baldes*, Grundriß der Mikrobiologie. Berlin 1948.

Wachstumsversuchen[11] als nicht nur fungistatisch, sondern auch als fungizid und dieser Wirkung können wir auch den Hemmeffekt auf die Gärung zuschreiben. In subletalen Konzentrationen sind alle untersuchten Chinone mit Ausnahme des 1,4-Naphthochinons ausgesprochene Gärungsförderer; eine Erklärung für das unerwartete Verhalten des 1,4-Naphthochinons kann nicht gegeben werden.

Die Gärungsförderung läßt sich nun auf zwei Weisen erklären: entweder aktivieren die Chinone eines oder einige der vielen am Gärungsprozeß beteiligten Enzymsysteme oder sie verschieben das bestehende Gleichgewicht zwischen Glucosevergärung und Reservekohlenhydratbildung.

Gegen die erste Möglichkeit spricht vor allem, daß wir es hier nicht mit einer Beschleunigung des Gärungsvorganges sondern nur mit einer Erhöhung der gebildeten Menge CO_2, also des einen Endproduktes der Gärung, zu tun haben, wobei der Gärungsprozeß mit ungefähr der gleichen Geschwindigkeit wie im Blindversuche vor sich geht. Im Falle einer Aktivierung von einem oder mehreren der am Gärungsvorgang beteiligten Enzyme wäre wohl auch mit einer Beschleunigung zu rechnen.

Jedenfalls sprechen die später zu diskutierenden Hemmungen der Glykogenbildung bei analogen Konzentrationen der Wirkstoffe sehr dafür, daß der zweite oben erwähnte Grund für die Gärungsförderung verantwortlich sein wird, wenngleich zwischen den beiden Versuchsreihen keine gute Übereinstimmung in der Reihung der einzelnen Chinone besteht. Dies läßt sich aber zwanglos mit den wesentlich verschiedenen Versuchsbedingungen der Messungen erklären.

Es muß übrigens betont werden, daß wir noch nicht wissen, ob die Bildung von Alkohol, also des zweiten Endproduktes der Gärung, unter Chinoneinwirkung ebenfalls eine Vermehrung erfährt; es wäre z. B. möglich, daß dasjenige Ferment, welches H_2 von DPN · H_2 auf Acetaldehyd überträgt (nach den verschiedenen Nomenklaturen als Alkoholdehydrase, Acetaldehydreductase oder am besten als DPN · H_2-Acetaldehydtranshydrase bezeichnet), gehemmt ist und die Reaktion nur bis zur Stufe des Acetaldehyds geht, welcher dann von der Zelle anderwärtig verwertet wird. Diese Frage wird in künftigen Versuchen geklärt werden müssen.

Die Tatsache, daß die Brenztraubensäure-Decarboxylierung durch Chinone — auch in den Konzentrationen, in welchen Gärungsförderung beobachtet wird — gehemmt wird, zeigt, daß es sicherlich nicht dieser Teilprozeß der Gärung ist, welcher für die berichtete Gärungsförderung verantwortlich gemacht werden kann. Als bemerkenswert sind die durch die Oxynaphthochinone an der Brenztraubensäure-Decarboxylierung bewirkten Hemmeffekte zu erwähnen.

[11] Vgl. die vorhergehende Mittlg.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Chinone auf die Atmung der Hefe zeigen, daß nicht nur die beiden von *Balls* und Mitarbeitern[2] auf diese Wirkungen untersuchten zwei 2-Oxy-3-alkylnaphthochinone, sondern auch fast alle anderen Chinone eine Hemmwirkung auf die Atmung der Hefe zeigen. Ebenso wie bei den Wachstumsversuchen erwies sich auch hier die Unterhefe als der empfindlichere Organismus. Unsere Messungen mit cyanidvorbehandelter Hefe lassen annehmen, daß die Chinone in derselben Kette der Atmungsfermente eingreifen wie das Cyanid, was gut mit der Vorstellung von *Balls*[2], daß der Angriffspunkt der Chinone etwas unter dem Potential des Cytochroms c liegt, übereinstimmt.

Im übrigen dürfte den Effekten der Wirkstoffe auf die Hefeatmung keine wesentliche Bedeutung für das Zustandekommen der antibiotischen Wirkungen der Substanzen zukommen, da die Atmung für die Hefe ja eine vergleichsweise weniger wichtige Lebensfunktion darstellt und wohl der größte Anteil des Energiebedarfs der Mikroorganismen durch die Gärungsvorgänge gedeckt wird. Außerdem sind die beobachteten Hemmeffekte — außer bei den schon letal wirkenden Konzentrationen — nicht sehr groß.

Eine wesentlich größere Bedeutung schreiben wir den bei den Versuchen an der Glykogenbildung erhaltenen Ergebnissen zu. Wie schon erwähnt wurde, ist ein Zusammenhang zwischen der Förderung der Glucosevergärung und der Hemmung der Bildung des Reservekohlenhydrats durchaus denkbar. Beide Prozesse gehen ja von derselben Ausgangssubstanz, dem Glucose-6-phosphat, aus, welches nach den derzeitigen Vorstellungen[12] einerseits mit dem *Cori*-Ester (Glucose-1-phosphat) und darüber hinaus mit dem Glykogen und andrerseits mit Fructose-6-phosphat und mit den darauffolgenden Stufen der Gärungsreihe bis zur Brenztraubensäure im Gleichgewicht steht. Die beiden beschriebenen Effekte lassen sich also in der Weise deuten, daß eines der beiden Fermente, welche das Gleichgewicht zwischen Glykogen und Glucose-6-phosphat katalysieren, in seiner Wirksamkeit gehemmt ist. Eine Untersuchung über die Einwirkung der Chinone auf diese beiden Enzymsysteme, Phosphoglucomutase und Phosphorylase, ist geplant.

Die merkwürdige Form der für das Beispiel des Toluchinons in Abb. 4 wiedergegebenen Dosiswirkungskurven, welche ein Maximum der Hemmung bei einer etwa $4 \cdot 10^{-5}$-molaren Konzentration der Chinone mit einem steilen Abfall nach beiden Seiten zeigen — analoge Effekte beobachten wir auch bei der Gesamtlipoidbildung und bei der Sterinbildung —, läßt sich aus den Gegebenheiten der Versuche erklären. Es werden nämlich hier die Glykogenmengen pro Gewichtseinheit Hefe

[12] Vgl. z. B. *O. Meyerhof*, Exper. 4, 169 (1948).

gemessen, ohne daß das während der Versuchsdauer eingetretene Wachstum berücksichtigt wird. Hohe Chinonkonzentrationen hemmen ja, wie wir wissen, weitgehendst das Wachstum der Hefe und verlangsamen auch die übrigen Stoffwechselvorgänge, wodurch die ursprüngliche Zusammensetzung der Hefezellen erhalten bleibt, während bei niedrigeren Konzentrationen die Menge der Zellen vermehrt wird, die Gesamtmasse der Zellen aber durch die Hemmung der Glykogenbildung glykogenärmer ist.

Die Versuche über den Einfluß der Chinone auf die Bildung der Lipoide wurden unter Bedingungen durchgeführt, welche möglichst die Produktion von Fetten als Degenerationsprodukten ausschalten sollten. Wir waren uns der Tatsache bewußt, daß aus der Kenntnis der Chinonwirkungen auf Lipoid- und Sterinbildung kaum irgendwelche Rückschlüsse auf andere Lebensfunktionen gezogen werden können, da über den Mechanismus der Bildung dieser Stoffe durch die Mikroorganismen noch zu wenig bekannt ist.

Trotzdem erscheinen uns die Ergebnisse, daß Chinone in subletalen Konzentrationen eine nicht unwesentliche Vermehrung der Gesamtlipoidbildung und besonders des Sterinanteils der Lipoide bewirken, als interessant, wobei es bemerkenswert ist, daß die Sterinfraktion bei Chinonkonzentrationen von 10^{-5}-molar ein ähnliches Maximum zeigt, wie wir es bei der Hemmung der Glykogenbildung beobachten konnten. Es besteht einige Wahrscheinlichkeit, daß Sterine von den Mikroorganismen aus C_2-Körpern aufgebaut werden[13]. Ein Kausalzusammenhang zwischen der erhöhten Sterinbildung, der Gärungsförderung und der verringerten Glykogenproduktion ließe sich dann etwa so vorstellen, daß die entsprechend der geringeren Bildung des Reservekohlenhydrats vermehrte Gärung natürlich auch eine erhöhte Bildung von Acetaldehyd mit sich bringt, welcher aber nicht vollständig zu Äthylalkohol reduziert wird, sondern teilweise vielleicht über einen zweiten noch unbekannten C_2-Körper zu Sterinen aufgebaut wird. —

Wenn wir nun nach dieser Gesamtübersicht über unsere Resultate versuchen, Beziehungen zwischen ihnen und unseren früheren Ergebnissen aufzufinden, so müssen wir vor allem feststellen, daß wir bisher einzig allein für die verschiedenen Effekte der Chinone bei hohen Konzentrationen (größer als $5 \cdot 10^{-4}$-molar) mit einiger Wahrscheinlichkeit einen einheitlichen Mechanismus der Wirkungen feststellen können. Für diesen Konzentrationsbereich dürften die eiweißkoagulierenden Wirkungen der Substanzen verantwortlich sein.

Bei niedrigeren Konzentrationen liegen die Verhältnisse unvergleichlich komplizierter. Keines der hier untersuchten Systeme zeigt irgendwelche deutlichen Zusammenhänge mit den in der vorhergehenden Mit-

[13] Vgl. hierzu *A. Kleinzeller*, Adv. Enzymology 8, 331 (1948).

teilung berichteten Wachstumshemmungen. Auch zwischen den bisher durchgeführten Versuchen an isolierten Fermentsystemen und den hier beschriebenen Versuchsreihen lassen sich kaum Übereinstimmungen finden. Hingegen wurde durch die Beobachtung, daß die Chinone die Gärung fördern, unsere seinerzeitige Annahme[3] bestätigt, daß die Phosphatresorption der Hefezelle unter Chinoneinfluß deswegen erhöht wird, weil die Gärung und damit der Phosphatverbrauch gesteigert werden. Eine weitere, den Phosphatverbrauch steigernde Komponente dürfte auch die Verringerung der Glykogenbildung sein, denn der Endprozeß der zum Glykogen führenden Reaktionsreihe verläuft unter Abspaltung anorganischen Phosphats, das also bei einer Hemmung der Polysaccharidbildung der Zelle nicht mehr im gleichen Ausmaß zur Verfügung steht.

Wir sind zur Zeit dabei, unsere damaligen Versuche unter Verwendung radioaktiven Phosphors zu wiederholen und hoffen, auf diese Art Resultate zu erhalten, welche uns gestatten, eine überschlagsmäßige Phosphatbilanz aufzustellen, um damit unsere Vorstellungen weiter zu bekräftigen.

Was nun die mangelnde Übereinstimmung der hier berichteten Ergebnisse mit denjenigen der Wachstumsversuche betrifft, so erscheint uns dieses Resultat durchaus nicht als verwunderlich. Wir haben schon seinerzeit[14] in einer kurzen Mitteilung betont, daß die Chinone sehr reaktionsfreudige und daher recht unspezifisch wirkende Substanzen sind, welche eine große Anzahl von Fermentsystemen zu beeinflussen vermögen. Welches System nun für eine bestimmte Wirkung auf eine biologische Funktion, wie z. B. Wachstum, Kohlenhydratstoffwechsel, Atmung oder Reservestoffbildung, maßgeblich beeinflußt wird und somit den dominanten Faktor für den Effekt darstellt, scheint bei jeder einzelnen Lebensfunktion und wahrscheinlich auch bei Verwendung verschiedener Chinone verschieden zu sein. Es dürfte also tatsächlich so sein, daß in jedem einzelnen Falle einer Chinonwirkung — in subletaler Konzentration — der beobachtete Effekt die Resultierende einer Anzahl von Fermentbeeinflussungen ist. Nur ein sehr weitgehendes Studium der Einwirkung auf verschiedene Einzelsysteme aus einem Organismus unter weitgehend gleichartigen Versuchsbedingungen kann eine Aufklärung über die Beteiligung der einzelnen Komponenten an der zu untersuchenden Erscheinung ermöglichen.

Jedenfalls spricht alles dagegen, daß die antibiotischen Effekte von Chinonen das Resultat einer einzelnen Wirkung auf spezifische Akzeptorgruppen der Zelle sind, wie es seinerzeit *Colwell* und *McCall*[15] annahmen,

[14] Science (New York) **105**, 549 (1947).
[15] Science (New York) **101**, 592 (1945); J. Bacteriol. **51**, 659 (1946).

welche die Reaktion der Substanzen mit den Sulfhydrylgruppen der Enzymproteine für die Effekte allein verantwortlich machten.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung werden Untersuchungen über die Wirkung von Chinonen auf verschiedene Zellfunktionen der lebenden Hefe berichtet. Hiernach werden die Glykogenassimilation und die Atmung der Hefe durch bestimmte, auch subletale Konzentrationen der Substanzen wesentlich gehemmt, wohingegen die Gärung, die Bildung von Lipoiden — und hier besonders des Sterinanteils — von den meisten Chinonen in analogen Konzentrationen merklich gefördert werden.

In der Diskussion wird versucht, Zusammenhänge zwischen den hier berichteten Resultaten untereinander und mit den in früheren Versuchen erhaltenen Ergebnissen aufzufinden.

Trennung und Reinigung organischer Substanzen durch Sublimation über Adsorptionsmittel.

Von

W. Kofler.

Aus dem Laboratorium Gatt, Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Die hier beschriebene Methode ist eine Kombination der gasanalytischen Adsorptionsmethoden mit der chromatographischen Adsorptionsanalyse nach *Tswett*.

Bei der ersteren werden organische Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, an gekühlte Adsorptionsmittel adsorbiert; die Analyse erfolgt entweder durch Adsorption oder durch Desorption des Gases. Bei der *Tswett*schen Analyse hingegen wird die Adsorption mit Hilfe von Lösungsmitteln vorgenommen.

Es soll hier gezeigt werden, daß die *Adsorptionsanalyse* in Verbindung mit der *Sublimation*, das ist über den gasförmigen Zustand, häufig zu guten Erfolgen führt. Zu diesem Zweck werden bei vermindertem Druck und einer Temperatur, die meist unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz liegt, Luft oder ein anderes Trägergas mit Dämpfen der Substanz gesättigt und durch eine auf dieselbe Temperatur erwärmte Adsorptionssäule gesaugt. Durch Variation von Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit ist die Möglichkeit gegeben, die Säule entsprechend zu entwickeln.

Eine bekannte Verwendung von Adsorptionsmitteln bei der Sublimation ist der seit langem übliche Zusatz von Kohle, gebranntem Kalk, Sand und Eisenfeile bei der Sublimation des Kamphers. Vor kurzem empfahl *Thoma*[1] den Zusatz von Sand und von pulverförmigen Adsorptionsmitteln zu der zu sublimierenden Substanz, um eine bessere Reinigungswirkung zu erzielen. Dieses Vorgehen ist mit dem Zusatz von Adsorptionsmitteln zu Lösungen und mit dem „Kochen mit Tierkohle" zu vergleichen.

[1] *F. Thoma*, Die Sublimation bei optimalen Bedingungen als Trennungsmethode in der Laboratoriumspraxis. Dissertation Innsbruck. 1945.

Die hier beschriebene *Adsorptionssublimation* ist der von *Hesse* und *Eilbracht*[2,3] beschriebenen Adsorptionsdestillation an die Seite zu stellen; im einen Falle wird über Adsorptionsmittel sublimiert, im anderen destilliert.

Für die Beurteilung des Umfanges, in dem die Adsorptionssublimation anwendbar ist, ist die Frage der *Flüchtigkeit* der organischen Substanzen von entscheidender Bedeutung. Diesbezügliche vergleichbare Angaben finden sich in den Tabellen von *L.* und *A. Kofler*[4], in denen unter anderem vermerkt ist, ob und bei welcher Temperatur eine Substanz bei der Schmelzpunkt-Mikrobestimmung zu sublimieren beginnt. Diese Angaben gelten nur für die Beobachtungen unter dem Mikroskop und für die von den Autoren gewählten Versuchsbedingungen. *Thoma*[1] konnte zeigen, daß bei einer Sublimationseinrichtung, ähnlich der hier beschriebenen, die Sublimation ungefähr bei der Temperatur durchführbar ist, die in den genannten Tabellen als Temperatur des Sublimationsbeginns angeführt ist. Dies konnte bei den eigenen Versuchen bestätigt werden. Infolgedessen ist zu erwarten, daß grundsätzlich alle Substanzen, von denen in den genannten Tabellen Sublimierbarkeit vermerkt ist, genügend flüchtig sind, um dem hier beschriebenen Reinigungsverfahren zugänglich zu sein. Dies gilt etwa für vier Fünftel der organischen Substanzen.

Bei Substanzen, die unter ihrem Schmelzpunkt nicht oder nur sehr wenig flüchtig sind, läßt sich das hier beschriebene Verfahren häufig so durchführen, daß man die Substanzen zum Schmelzen bringt, wodurch der Dampfdruck schnell steigt, so daß dann eine genügende Flüchtigkeit erreicht wird. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß sich die Substanzen 20 bis 30° über den Schmelzpunkt erhitzen lassen, ohne sich zu zersetzen.

Die Adsorptionssublimation wird in einem dünnen, oben erweiterten Glasrohr vorgenommen. Der erweiterte Teil dient zur Kondensation der Dämpfe. Im dünnen Teil befindet sich das Adsorptionsmittel und unter diesem ist die Substanz eingefüllt. Die ganze Apparatur wird durch einen Heizmantel erwärmt. Mit einer Wasserstrahlpumpe, die am Kondensationsraum angeschlossen ist, wird Luft bzw. ein indifferentes Gas hindurchgesaugt und zugleich das erforderliche Vakuum erzeugt.

Die für die gasanalytischen Verfahren verwendeten *Adsorptionsmittel* sind für unsere Zwecke meist zu stark. Dies ist leicht erklärlich, da bei der Sublimationsadsorption Dämpfe von Substanzen adsorbiert werden, die unter normalen Bedingungen bei der gleichen Temperatur fest sind, während bei den gasanalytischen Verfahren die Gase über

---

[2] *G. Hesse* und *H. Eilbracht*, Liebigs Ann. Chem. **546**, 251 (1941).

[3] *G. Hesse*, Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. Berlin. 1943.

[4] *L.* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1948.

dem Siedepunkt der Flüssigkeiten adsorbiert werden. Für die Sublimationsadsorption wurden Kieselsäuregel, Floridin XS und Kohle als Adsorptionsmittel verwendet. Sie kommen in gekörnter Form zur Anwendung; pulverförmige Adsorptionsmittel sind für diesen Zweck nicht verwendbar.

Kieselsäuregel wurde in der Form verwendet, wie es als Trockenmittel für Exsikkatoren usw. im Handel ist. Ich verwendete zwei verschiedene Sorten. Die eine mit Würstchenform und schwacher Adsorptionskraft eignet sich bis zu einer Temp. von etwa 80°. Die zweite, aus etwa 3 bis 4 mm großen Körnern bestehende Sorte adsorbiert erheblich stärker und eignet sich bis Temp. von etwa 150°. Beide Sorten müssen zerkleinert und gesiebt werden. Das gesiebte Material soll eine Korngröße von etwa 0,5 mm haben. Kleinere Körner adsorbieren zwar stärker, bieten aber dem Waschgas einen zu großen Widerstand.

Floridin XS besitzt wenig Poren und hat eine Korngröße bis über 0,5 mm. Der feinkörnige Anteil muß ausgesiebt werden, so daß nur die Körner um 0,5 mm übrigbleiben. Floridin XS adsorbiert stärker als Silicagel und eignet sich für Temp. bis etwa 200°.

Kohle, die in Form von Aktivkohle (Gasmaskenkohle) verwendet wurde, übertrifft im Adsorptionsverhalten alle übrigen weit und eignet sich daher für höhere Temp. und Stoffe, die sehr schwach adsorbiert werden.

Wenn Luft als Waschgas verwendet wird, ist eine Überheizung der Kohle zu vermeiden, da sie unter Umständen schon bei etwa 250° zu glühen anfängt. Wenn über diese Temp. erhitzt werden muß, so ist es zweckmäßig, als Waschgas ein indifferentes Gas einzuleiten.

Die Wahl des Adsorptionsmittels hängt in erster Linie von der Höhe des Schmp. bzw. der Sublimierbarkeit des Stoffes ab. Bei niedrig schmelzenden Stoffen muß man im allgemeinen ein schwächeres Adsorptionsmittel verwenden. Je höher die Sublimationstemp. liegt, ein desto stärkeres Adsorptionsmittel muß herangezogen werden, da die Adsorptionskraft mit steigender Temp. abnimmt. Die Stärke des Adsorptionsmittels muß so gewählt werden, daß bei einer Steigerung der Temp. von 20 bis 30° über den Schmp. der größte Teil der adsorbierten Substanzen durch das Waschgas aus dem Adsorptionsmittel herausgetrieben wird. Die obere Grenze der Temperatursteigerung hängt ausschließlich von der Zersetzlichkeit der betreffenden Substanz ab.

Neben echter Adsorption kann auch Kapillarkondensation eintreten, also Verflüssigung der Dämpfe in den feinsten Kapillaren infolge Dampfdruckerniedrigung. Da die Kapillarkondensation nicht immer Hand in Hand mit der echten Adsorption geht, kann sie Störungen und Substanzverluste verursachen. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde bei vermindertem Druck gearbeitet, wodurch Kapillarkondensation weitgehend vermieden wird.

Eine Umstellung infolge Kapillarkondensation wurde bei dem Stoffpaar Azobenzol-Salicylsäure beobachtet. Wenn man diese beiden

Substanzen bei Atmosphärendruck zugleich adsorbiert, so wird das Azobenzol weniger stark festgehalten und kommt daher zuerst aus der Säule wieder heraus. Durch Steigerung der Temp. und „Waschen mit Luft" wird auch die Salicylsäure aus der Säule vertrieben. Wird aber jetzt der Druck auf etwa 20 mm Hg erniedrigt, dann sind am Kühler wieder kleine Mengen von Azobenzol zu beobachten.

Bei der Adsorption an hellen Adsorptionsmitteln zeigt sich fast immer eine *Farbvertiefung*. Auch schwach gefärbte Stoffe erzeugen häufig stark gefärbte Zonen, oft auch in veränderten Farben. Beispielsweise zeigt das p-Nitroanilin bei der Adsorption an Floridin XS eine dunkelgelbe, das m-Nitroanilin eine braune Farbe, während in Pulverform beide gelb sind. Selbst farblose Stoffe sind sehr oft durch eine leichte, manchmal durch eine starke Verfärbung zu erkennen. Z. B. ist das sonst farblose 2-Methyl-1,4-naphthochinon in adsorbiertem Zustand leicht rot. Diese Erscheinung zeigt sich besonders stark am Floridin XS, weshalb es bei den vorliegenden Versuchen auch am häufigsten verwendet wurde. Bei der Kohle ist die Ausbildung des Chromatogramms nicht zu erkennen, weshalb sie nur dann angewendet wird, wo es unumgänglich notwendig ist.

Eine auch bei der Adsorption aus Flüssigkeiten beobachtete störende Erscheinung ist die, daß sich manche Substanzen bei der Adsorption an bestimmten Adsorptionsmitteln *zersetzen*. Auch Substanzen, die sich 40 bis 50° unzersetzt über den Schmp. erhitzen lassen, werden manchmal in der Adsorptionssäule schon unterhalb des Schmp. zersetzt. Oft gelingt es durch die Wahl eines anderen Adsorptionsmittels, die Zersetzung zu vermeiden. So zersetzen sich z. B. 1,2-Benzanthracen, α-Cinnamylbenzylcyanid, α- und β-Naphthol und α-Naphthylamin an Silicagel, während sie an Floridin XS unverändert bleiben. Für manche Substanzen war es bis jetzt noch nicht möglich, ein Adsorptionsmittel zu finden, das keine Zersetzung bewirkt. So wird 1,8-Dioxy-anthrachinon, Siaresinolsäure, α-Naphthylaminthioharnstoff, Metholylbenzamid, Veratrylcyanid an Silicagel, Floridin XS und Kohle vollständig zersetzt. In manchen Fällen konnte eines der Zersetzungsprodukte in reiner Form am Kühler erhalten werden. Z. B. zersetzt sich Metholylbenzamid an Silicagel, am Kühler konnte reines Benzamid festgestellt werden.

Das *Mengenverhältnis* zwischen Substanz und Adsorptionsmittel hängt vor allem davon ab, ob die Substanz nur zu reinigen ist oder ob eine Trennung vorgenommen werden soll. Bei Reinigungen kommt man häufig mit einem Verhältnis 1 Teil Substanz zu 10 Teilen Adsorptionsmittel aus, bei Trennungen empfiehlt sich ein Verhältnis von 1 : 20 und darüber.

Das „*Waschen*" der Säule geschieht hier durch Hindurchsaugen von Luft oder einem indifferenten Gas bei langsamem Temperaturanstieg,

wobei die *Strömungsgeschwindigkeit* von großer Bedeutung ist. Zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten sind zu vermeiden, da sonst die Ausbildung des Chromatogramms nicht gleichmäßig ist und die Dämpfe zu wenig Zeit finden, sich am Kühler anzusetzen und mit der Luft durch die Pumpe abgesaugt werden. Wenn die Strömung zu klein gewählt wird, ist die Sublimationsgeschwindigkeit viel kleiner und der Versuch wird unnötig in die Länge gezogen. Bei richtiger Wahl der Strömungsgeschwindigkeiten dauert auch bei schwer flüchtigen Substanzen eine Trennung oder Reinigung im allgemeinen nicht über 2 bis 3 Stunden. Im allgemeinen empfiehlt sich ein Gasvolumen von etwa 0,1 l pro Min., wobei mit einer Wasserstrahlpumpe ein Vak. von etwa 20 bis 25 mm Hg erzielt wird.

Die oben aus der Säule mit dem Gas austretende Substanz schlägt sich am Kühler in kristallinischer Form nieder. Die Prüfung der Reinheit geschieht am einfachsten auf dem *Kofler*schen Mikroschmelzpunktapparat[4]. Wenn ein Gemisch vorliegt, empfiehlt es sich, den Kühler häufiger zu wechseln. Dabei entnimmt man unter ständiger Temperatursteigerung etwa 4 bis 10 Fraktionen.

Mit Hilfe der beschriebenen Arbeitsweise lassen sich auch unreine technische Präparate durch einmaliges Hindurchsublimieren durch eine Adsorptionssäule vollständig rein erhalten. Z. B. o-, m- und p-Nitroanilin, Anästhesin, m-Aminophenol, p-Nitrophenol, Anthrachinon, p-Nitrochlorbenzol, p-Nitroanisol und 2-Methyl-1,4-naphthochinon. Die aus dem Benzoeharz durch Sublimation gewonnene Benzoesäure, das „Acidum benzoicum e resina" der Apotheken hat eine kaffeebraune Farbe und einen stark aromatischen Geruch. Auch durch wiederholte Sublimation ist es nicht möglich, diese Benzoesäure rein zu erhalten. Durch Adsorptionssublimation dagegen gewinnt man aus der Harzbenzoesäure ein rein weißes und völlig geruchloses Präparat.

Durch Adsorptionssublimation kann man z. B. eine *Trennung* eines Benzoesäure-Zimtsäure-Gemisches erreichen, was durch einfache fraktionierte Sublimation nicht möglich ist[5]. Ebenso lassen sich o-, m- und p-Nitroanilin trennen, und zwar in der gleichen Reihenfolge wie *Karrer* und *Nielson*[6] bei der Adsorption aus Flüssigkeiten feststellten. Ein Beispiel für die Trennung eines *isomorphen* Stoffpaares sind 2,4,6-Tribromphenol und 2,4,6-Trichlorphenol.

Experimenteller Teil.

Zur Durchführung der Adsorptionssublimation dient eine senkrechtstehende, etwa 15 cm lange Glasröhre mit ungefähr 5 mm lichter Weite (s. Abb. 1). Am oberen Ende ist eine etwa 6 cm lange Glasröhre mit einer lichten Weite von 10 bis 12 mm angeschmolzen (*2*). Die Adsorptionssäule (*3*) befindet sich zwischen zwei Asbestpfropfen (*4* und *5*). Der obere sitzt in einer kugelförmigen Erweiterung am Übergang des engen Rohres zum weiten. Unter dem Adsorptionsmittel befindet sich die Probe (*6*), die ebenfalls durch einen Asbestpfropfen (*7*) festgehalten wird. Im oberen, weiteren Teil des

[5] Kommentar zum Deutschen Arzneibuch, 6. Ausg. I, S. 91. Berlin. 1928.
[6] *P. Karrer* und *H. Nielson*, *Zangger*-Festschrift, S. 954. Zürich. 1934.

Apparates, der als Kondensationsraum dient, steckt durch einen Gummistopfen abgedichtet ein 3 bis 4 mm dicker Kupferstab (*8*). Das herausragende Ende des Kupferstabes wird von einem wasserdurchflossenen Glasmantel (*9*) gekühlt. Am oberen Teil des Kondensationsraumes befindet sich ein Ansatzstück für die Vakuumpumpe. Zur Heizung dient ein hohlzylindrischer, etwa 15 cm langer elektrischer Heizkörper (*10*), der die Glasröhre verschiebbar umgibt. Von unten her wird ein Thermometer (*11*) durch das Glasrohr bis zum unteren Asbestpfropfen eingeführt. Dieses Thermometer sitzt in einem Glasrohr (*12*) von etwa 10 cm Länge und der gleichen lichten Weite wie das Glasrohr mit der Adsorptionssäule. Über das untere Ende des Glasrohres ist ein kurzes Stück Gummischlauch geschoben, durch das das Thermometer luftdicht abgeschlossen wird. Seitlich ist außerdem eine Anblasung, die über einen Gummischlauch mit einem Glashahn in Verbindung steht. Die das Thermometer umgebende Glasröhre ist mit dem Adsorptionsrohr durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, so daß die beiden Glasröhren unmittelbar aneinanderstoßen. Das Thermometer kann von außen durch die untere Gummidichtung so verschoben werden, daß die Thermometerkugel am unteren Asbestpfropfen anstößt. Diese Einrichtung ist so getroffen, daß man bei in Betrieb befindlichem Apparat den Heizmantel herunterschieben kann, um die Ausbildung der Adsorptionssäule zu kontrollieren. Die Regelung der durchströmenden Gasmenge erfolgt durch den Glashahn. Dieser ist an das Glasrohr angeschlossen, in dem das Thermometer sitzt. Der Glashahn wird so eingestellt, daß in der Min. 0,1 und höchstens 0,5 l Gas unter Normaldruck durch den Apparat strömt.

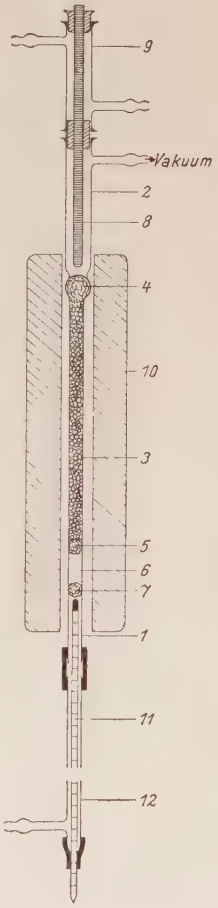


Abb. 1.

Zur *Füllung* wird der Apparat umgekehrt. Zuerst wird der Asbestpfropfen in die kugelförmige Erweiterung durch einen Metallstab hineingeschoben und mit einem zweiten Stab von der anderen Seite her etwas zusammengepreßt. Auf diesen Pfropfen wird das Adsorptionsmittel aufgefüllt. Nach leichtem Aufklopfen auf eine Unterlage wird die Säule durch einen zweiten Asbestpfropfen abgeschlossen. Nun wird auf den zweiten Asbestpfropfen die zu sublimierende Substanz aufgefüllt und ein dritter Asbestpfropfen eingeschoben; damit ist die Adsorptionsröhre für den Versuch vorbereitet.

Die beschriebene Methode läßt sich auch auf größere Dimensionen übertragen. Es wurde ein Glasrohr mit etwa 15 mm Durchmesser und 20 cm Länge verwendet. Bei dieser Rohrweite lassen sich aber zur Abgrenzung des Adsorptionsmittels und der Substanz nicht mehr Asbestpfropfen verwenden. Am besten eignen sich dazu Scheiben auf Filtrierpapier oder für höhere Temp. aus Asbest, die von je zwei federnden, kolbenringähnlichen Ringen aus weichem Metall (Al, Cu) festgehalten werden. Die Metallringe müssen deshalb aus weichem Metall sein, damit die Glasröhre nicht geritzt wird und beim Erhitzen springt. Es genügen dazu vier Ringe, nämlich zwei Ringe zum Festhalten

der Scheiben, zwischen denen das Adsorptionsmittel eingefüllt ist, und zwei zum Fixieren der Scheibe, auf der die Substanz liegt. Bei dieser Apparatur ist beim Einfüllen auf eine möglichst gleichmäßige Füllung des Adsorptionsmittels zu achten, da sonst die Grenzen der einzelnen Zonen verzerrt werden. Eine Erweiterung des Kondensationsraumes wie bei der kleinen Apparatur ist hier nicht nötig. Der Kühler besteht aus einem Kupferstab oder einem Glaskühler.

An Stelle des Filtrierpapieres bzw. der Asbestblättchen lassen sich auch kleine Glasfritterblättchen verwenden. Diese können entweder ebenfalls durch Metallringe festgehalten oder in das Adsorptionsrohr eingeschmolzen werden. In letzterem Falle muß die Röhre zwischen den Fritterblättchen mit Schliffen versehen sein. Da sich diese Apparatur schwer reinigen läßt und die Schliffe leicht springen, ist die oben beschriebene Art der Befestigung vorzuziehen.

Die in den folgenden Tabellen angegebenen Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch[4] bestimmt. Bei den folgenden Versuchen wurde mit dem kleinen Apparat bei einem Luftdruck von 20 mm Hg und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 bis 0,2 l/Min. gearbeitet.

Tabelle 1.

I. Reinigung.

a) Substanzen, die unzersetzt adsorbiert werden:

Substanz	Adsorptionsmittel	Schmp. vor der Reinigung	Schmp. nach der Reinigung	Farbe der Säule
o-Nitroanilin	Floridin XS	70—73	73	blutrot
m-Nitroanilin ...	Floridin XS	112—113	114	kaffeebraun
p-Nitroanilin	Floridin XS	146—148	148	dunkelgelb
Anästhesin	Silicagel	84—88	90,5	farblos
p-Nitrophenol ...	Floridin XS	112—114	114	farblos
Benzoesäure e resina	Floridin XS	110—121	122	unten violett, Zone oben farblos

b) Substanzen, die nur an manchen Adsorptionsmitteln unzersetzt adsorbiert werden:

Substanz	Adsorptionsmittel	Schmp. vor der Reinigung	Schmp. nach der Reinigung	Bemerkungen
1,2-Benzanthracen	Silicagel	154—156	—	zersetzt sich, Säule schwarz
1,2-Benzanthracen	Floridin XS	154—156	158,5	Säule dunkelblau
α-Naphthylamin .	Silicagel	47—49	—	zersetzt sich, Säule dunkel
α-Naphthylamin .	Floridin XS	47—49	49,5	Säule dunkelviolett

II. Trennung.

Mischungsverhältnis: 1 : 1; Adsorptionsmittel: Floridin XS.

Gemisch	Schmelzpunkt der Fraktion				
	I	II	III	IV	V
Benzoesäure-Zimtsäure . . .	122	85 91	135		—
Azobenzol-Salicylsäure . . .	68	115—156	157	..	-
o- und p-Nitroanilin	73	73	73	59--67	148
m- und p-Nitroanilin	114	114	91—100	148	
2,4,6-Tribromphenol-2,4,6-Trichlorphenol	66	66	66	62—64	94

Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen.

(II. Mitteilung[1].)

Von

L. Žagar.

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Das in unserer ersten Mitteilung beschriebene Phänomen, demzufolge die von einer starren Oberfläche desorbierten Gasmoleküle sich noch eine Zeitlang in einem angeregten Zustand befinden können, steht im Einklang mit gewissen Beobachtungen auf dem Gebiete der *heterogenen Katalyse*, woselbst man auch gelegentlich gezwungen ist, sich einen Teil der katalytischen Wirkung in der Gasphase statt in der Phasengrenzfläche vorzustellen. So haben *N. J. Kobosew* und *W. L. Anochin*[2] bei dem Überleiten eines Wasserstoff-Luft-Gemisches über Platinmohr bei Zimmertemperatur noch in einer Entfernung von 11 cm hinter dem Katalysator Wirkungen der Gase festgestellt, wie sie im allgemeinen den freien Wasserstoffatomen zukommen. — *M. W. Poljakow*[3] konnte bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxyd an Palladium die Anwesenheit von Hydroxylradikalen in dem Gasraum noch 7 cm von der Katalysatoroberfläche entfernt spektralanalytisch nachweisen. — Ein Übergang aktivierter Gasmoleküle aus der Katalysatoroberfläche in den Gasraum wurde von *P. N. Kochanenko*[4] bei der katalytischen Zersetzung von Azeton an Nickel beobachtet.

Ein besonderer Aktivierungsmechanismus von im Gasraum befind

[1] I. Mittlg.: *G. F. Hüttig* und *L. Žagar*, Mh. Chem. **79**, 581 (1948).
[2] Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 63 (1931).
[3] J. physik. Chem. (russ.) **3**, 201 (1932).
[4] Acta physicochim. URSS **9**, 93 (1938); Chem. Zbl. **1939 I**, 2717.

lichen Molekülen erfolgt auf dem Wege über *Kettenreaktionen*, welche im Sinne von *H. S. Taylor*[5] und *J. W. Lennard-Jones*[6] durch aktivierte Adsorption und nachfolgende Desorption auf der Katalysatoroberfläche beginnen und sich in den Gasraum hinein fortpflanzen. — Aber auch die Möglichkeit einer Aktivierung der Moleküle im Gasraum als Folge einer von der Katalysatoroberfläche ausgehenden Reaktionsstrahlung ist mit Rücksicht auf die umfassenden Untersuchungen von *R. Audubert*[7] keineswegs ausgeschlossen, wenn auch die Theorienbildung in der heterogenen Katalyse von diesem Phänomen bisher fast keinen Gebrauch gemacht hat.

In unserer I. Mittlg.[1] versuchten wir zu diesen Fragen einen experimentellen Beitrag zu geben, indem wir für einen Sauerstoffstrom, der eine Schicht von Platinasbest passiert hatte, eine erhöhte Bereitschaft,

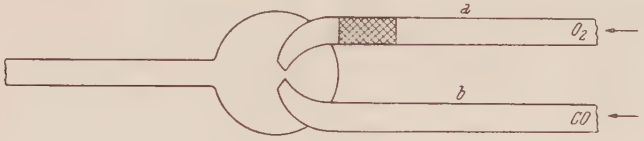


Abb. 1.

sich mit CO zu CO_2 zu vereinigen, festgestellt haben. Die vorliegende Mitteilung bemüht sich, diese Ergebnisse zu erweitern und zu vertiefen und mögliche Einwände experimentell zu prüfen.

Die in der I. Mittlg. ausführlich beschriebene Versuchsanordnung wurde im wesentlichen beibehalten. Nur die konzentrische Anordnung des Rohrpaares wurde gelegentlich durch zwei parallel und symmetrisch gestellte Rohre ersetzt (Abb. 1). Die in einer bestimmten Zeit gebildete Menge CO_2 wurde nach *Pettenkofer* bestimmt und die so gewonnenen Zahlen wurden als Vergleichswerte benützt.

1. Welcher der beiden Reaktionspartner (O_2 bzw. CO) wird aktiviert?

Zunächst haben wir versucht festzustellen, ob nur das Sauerstoffgas als Folge einer Berührung mit dem Katalysator reaktionsfähiger oder ob eine analoge Erscheinung auch in bezug auf das Kohlenmonoxyd wahrnehmbar wird. In der in Abb. 1 gezeichneten Anordnung wurden Versuche durchgeführt, wobei a) bei der einen Versuchsgruppe sich

[5] J. Amer. chem. Soc. **53**, 578 (1931); Trans. Faraday Soc. **28**, 137 (1932).
[6] Trans. Faraday Soc. **28**, 341 (1932).
[7] C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 1883 (1933); J. Chim. physique Rev. gén. Colloides **33**, 507 (1936).

der Katalysator nur in dem Sauerstoffstrom, b) bei einer anderen Versuchsgruppe nur in dem Kohlenmonoxydstrom und c) bei einer dritten Versuchsgruppe die Zuleitungen *beider* Gasströme mit dem Katalysator beschickt waren, wobei selbstverständlich die Vermischung beider Gase erst erfolgte, nachdem sie den Katalysator verlassen hatten. Die Reaktion (= CO_2-Bildung) war am stärksten im Falle c und am schwächsten im Falle b.

Um zu prüfen, inwieweit bei diesen Beobachtungen nicht auch ein Eindiffundieren (= „Rückdiffusion") der einen Gaskomponente entgegen dem Gasstrom der anderen Komponente bis zum Katalysator mit im Spiele ist, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Ihre Anordnung und Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

	Rohr a (mit Katalysator)	Rohr b (ohne Katalysator)	1	2	3	4
d	N_2	$CO + O_2$	0,40	0,40	0,75	0,38
e	O_2	$CO + O_2$	1,40	1,25	1,25	1,05
f	O_2	CO	5,15	3,00	3,20	2,15
g	CO	O_2	0,75	0,40	0,20	0,12

Die Versuche wurden viermal in der Reihenfolge d bis g durchgeführt und die Ergebnisse der Einzelreihen sind jeweils in der Tabelle 1 in den Kolonnen 1 bis 4 mitgeteilt, wobei die angegebenen Zahlen die Anzahl Kubikzentimeter einer n/10-Salzsäure bedeuten, welche der in 10 Min. gebildeten CO_2-Menge entsprechen. Die Versuchstemp. betrug 280°, die Strömungsgeschwindigkeit 0,16 ccm/sec. und der Katalysator befand sich nahe an der Ausströmungsspitze.

Wir merken uns vor, daß überall dort, wo O_2 durch den Katalysator strömt (e und f) ein merklicher Zuwachs der CO_2-Ausbeute beobachtet wird. Die großen Unterschiede von f und g auf Rückdiffusionen zum Katalysator zurückführen zu wollen und anzunehmen, daß der Überschuß von O_2 in dem Falle f eine CO_2-Bildung wesentlich mehr begünstigt als der Überschuß von CO in dem Falle g, ist nicht statthaft: wir haben uns durch Sonderversuche überzeugt, daß in einem Sauerstoffstrom, dem 1 Vol.-% CO zugemischt war, über dem Katalysator eine vollständige Verbrennung des CO beobachtet wurde, daß aber auch in dem umgekehrten Fall, wo einem Kohlenmonoxydstrom 1 Vol.-% O_2 zugemischt war, unter den gleichen Umständen immerhin noch 75% des im Maximum möglichen Umsatzes festgestellt wurden. Unzweifelhaft deutet aber der Versuch d auf eine — wenn auch geringfügige — Rückdiffusion; wird jedoch der Katalysator bei dem Versuch d so weit von der Spitze gegen das Innere des Rohres verlegt, daß keine CO_2-Bildung mehr be-

obachtet wird, so bleibt bei der gleichen Anordnung bei dem Versuch g gleichfalls die CO_2-Bildung aus.

Eine rechnerische Behandlung auf der Grundlage des Ansatzes von *G. Hertz*[8] ergab eine Rückdiffusion, welche um eine Zehnerpotenz geringer ist, als die von uns beobachteten Effekte.

Aus der Gesamtheit der Beobachtungen glauben wir, daß der Effekt einer Aktivierung des Sauerstoffes im desorbierten Zustande sichergestellt ist. Die Frage, ob ein ähnlicher Effekt in bezug auf das Kohlenmonoxyd vorliegt, lassen die vorangehenden Versuche unbeantwortet.

2. Verwendung verschiedener Platinpräparate als Katalysatoren.

Bei 280° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,10 ccm/sec. wurden die folgenden Katalysatoren in das Rohr a in einem Abstande von 2,5 cm von der Mündung eingeführt: Platinasbest (0,93), Platinnetz (0,83), Platinbimsstein (0,87) und Glaswolle (0,00). Die in Klammern angeführten Zahlen geben in der gleichen Weise, wie dies in Tabelle 1 geschehen ist, ein Maß für die Größe der CO_2-Bildung. Hierbei strömte der Sauerstoff durch das Rohr a, das Kohlenmonoxyd durch das katalysatorfreie Rohr b. Diese Versuche zeigen, daß eine Erklärung des beobachteten Effektes durch eine Überführung von Platinteilchen aus dem Katalysator in den Gasmischungsraum gegenstandslos ist.

3. Einfluß der Versuchsbedingungen.

A. Die in bestimmter Zeit gebildete CO_2-Menge hängt von der Temp. ab. Obwohl der Katalysator eine *Mischung* der beiden Gaskomponenten schon bei Zimmertemp. nachweisbar zur Reaktion bringt, ist bei den vorangehend verwendeten Anordnungen (z. B. bei der Anordnung f) erst ab 150° eine Reaktion feststellbar. Dies würde auf eine verhältnismäßig hohe Aktivierungswärme für den Vorgang der Desorption von aktiviertem Sauerstoff hinweisen. Von 150° ab steigt in unseren Versuchsanordnungen der Umsatz so, daß er in dem linearen Teil des Anstieges etwa 8% pro 10° beträgt. Er scheint einem etwa bei 350° liegenden Maximum zuzustreben.

B. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes (und in gleichem Ausmaß ansteigender Strömungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxyds) nimmt die pro Zeiteinheit gebildete CO_2-Menge nach einer exponentiellen Funktion ab, so wie es in der Abb. 2 gezeichnet ist. Daselbst ist auf der Abszisse die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes (ccm/sec.), auf der Ordinate der Wert c/c_0, wobei c die Anzahl Mole zu CO_2 umgewandelten Sauerstoffes und c_0 die gesamte Anzahl

[8] Z. Physik **19**, 35 (1923).

Mole zugeführten Sauerstoffes bedeutet, aufgetragen. Daß die Veränderung der Strömungsgeschwindigkeit auch den Vorgang der Adsorption und Desorption beeinflußt, hat bereits *E Wicke*[9] gezeigt. Man könnte sich auch vorstellen, daß sich an der Ausströmungsstelle des Sauerstoffes eine Art Flamme ausbildet, die sich um so mehr von einer kugelförmigen Gestalt entfernt, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, wodurch der Zutritt der CO-Moleküle zu den O_2-Molekülen erschwert wird.

C. Auch mit wachsendem Abstand des Katalysators von der Rohr-

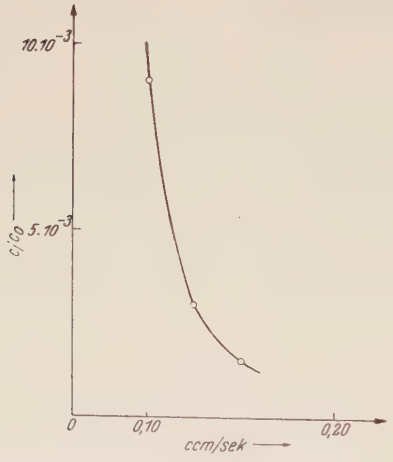


Abb. 2.

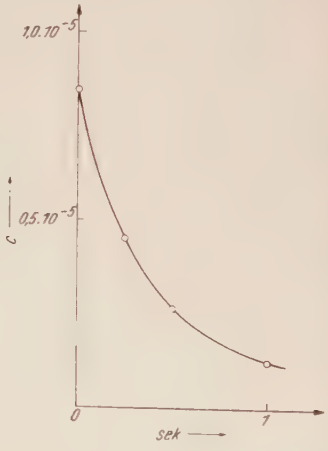


Abb. 3.

mündung ist eine Abnahme der Reaktionsbereitschaft des Sauerstoffes verbunden. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit der „konzentrischen" Apparatur[1] ausgeführt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit beider Gase konstant gehalten wurde und die Ofentemperatur 280 betrug. In der Abb. 3 ist auf der Abszisse die Zeit t (Sek.) aufgetragen, welche die O_2-Moleküle im Mittel benötigen, um den Weg von dem Katalysator bis zur Rohrmündung zurückzulegen und auf der Ordinate die Anzahl Mole in 10 Min. zu CO_2 umgewandelten Sauerstoffes. Der Verlauf der Kurve läßt sich durch die Beziehung

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot c^{1,5}$$

wiedergeben. Das rasche Abklingen der Aktivität dürfte teils durch Vorgänge an der Glaswand, teils durch Vorgänge im Gasraum verursacht sein. Daß eine Desaktivierung an der Glasoberfläche stattfindet, ist experimentell dadurch festgestellt worden, daß die Ausbeute beim Passie-

[9] Kolloid-Z. **93**, 129 (1940).

ren des Gases durch Glaswolle starke Abnahme zeigt. Die aus dieser Beziehung berechnete Halbwertszeit des reaktiven Zustandes beträgt 0,25 Sek.

4. Ergänzungsversuche.

Die in unserem Institute von *L. Čop*[10] mit Hopkalit II als Katalysator ausgeführten Versuche konnten keine Aktivierung des Sauerstoffes feststellen. In einer anderen Arbeit versuchte *E. Browar*[11], *Wasserstoff* mit Platin zu aktivieren und in diesem Zustande mit Schwefel zur Reaktion zu bringen. In der Tat wurde (übrigens im Einklang mit anderen Autoren) eine solche Aktivierung beobachtet. Es scheint aber, daß es nicht der feste Schwefel, sondern der Schwefeldampf ist, der auf einen so aktivierten Wasserstoff anspricht. Jedoch reicht die Annahme einer „Rückdiffusion" des Schwefeldampfes zum Katalysator zu einer Erklärung des beobachteten Phänomens nicht aus.

[10] *L. Čop*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1949.
[11] *E. Browar*, bisher unveröffentlicht.

Die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in wasserfreier Blausäure.

Von

J. Lange †, J. Bergå und N. Konopik[1].

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. März 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 20. März 1949.)

Problemstellung.

Die elektrostatische Theorie von *Debye* und *Hückel* führt bekanntlich[2] für den osmotischen Koeffizienten f_π zu einer Reihenentwicklung nach Potenzen von $\sqrt{c}$:

$$1 - f_\pi = a_\pi \sqrt{c} + b_\pi c + \ldots; \tag{1}$$

für den Leitfähigkeitskoeffizienten[3] f_λ kann entsprechend gesetzt werden:

$$1 - f_\lambda = a_\lambda \sqrt{c} + b_\lambda c + \ldots \tag{2}$$

Theoretisch ergeben sich für die Koeffizienten a und b für 1—1wertige Elektrolyte folgende Werte:

$$(a_\pi)_{\text{th}} = \frac{1{,}401 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}}; \quad (b_\pi)_{\text{th}} = -\frac{1{,}056 \cdot r \cdot 10^{16}}{(\varepsilon T)^2}; \text{[4]} \tag{1a}$$

$$(a_\lambda)_{\text{th}} = \frac{0{,}821 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82{,}37}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta_0 \cdot \Lambda_0}. \text{[4]} \tag{2a}$$

(ε Dielektrizitätskonstante, η_0 Zähigkeit des Lösungsmittels; Λ_0 Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten für $c = 0$; r Parameter

[1] Auszug aus der Diplomarbeit *J. Bergå*, Wien 1942, und der Dissertation *N. Konopik*, Wien 1945.

[2] *P. Debye* und *E. Hückel*, Physik. Z. **24**, 185, 305 (1923).

[3] *L. Onsager*, Physik. Z. **27**, 388 (1926); **28**, 277 (1927). — S. auch *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 284 (1941).

[4] Die Koeffizienten wurden auf neue Naturkonstanten umgerechnet (Formeln s. *H. Falkenhagen*, Elektrolyte, Leipzig 1932).

für die mittlere Ionengröße, in erster Näherung gleich dem mittleren Ionenradius.)

Im ersten Glied von a_λ kommt bekanntlich der Relaxationseffekt und im zweiten der elektrophoretische Effekt zum Ausdruck. Der Koeffizient b_λ kann bisher noch nicht theoretisch berechnet werden.

In früheren Arbeiten[5–7] konnte auf Grund von kryoskopischen Präzisionsmessungen zunächst in wäßriger Lösung die Beziehung (1) mit (1a) bestätigt werden. Für eine Reihe von Elektrolyten, insbesondere für die Alkalihalogenide, ergab sich für b_π der Wert $-0{,}6 \pm 0{,}1$ entsprechend einem mittleren Ionenradius von 3 bis 4 Å. Diese Elektrolyte weisen in b_π keine Unterschiede auf, die wesentlich über die Fehlergröße hinausgehen. Es treten also praktisch keine individuellen Eigenschaften hervor und für die Ionengröße kann ein mittlerer Wert 3 bis 4 Å eingesetzt werden. Da demnach das thermodynamische Verhalten dieser Gruppe offenbar allein durch die von den Ionenladungen herrührenden *Coulomb*schen Kräfte bestimmt ist und insbesondere keine *van der Waals*schen Kräfte bemerkbar sind, wurden sie als *ideale Elektrolyte*[8] bezeichnet.

Leitfähigkeitsmessungen in *Wasser*[5–7] führten zu einer Bestätigung der Gl. (2) mit (2a) im Bereich bis $c = 0{,}1$, wobei sich für den theoretisch nicht berechenbaren Koeffizienten b_λ die empirische Beziehung:

$$b_\lambda \cong b_\pi \tag{3}$$

ergab. Zu dem gleichen Ergebnis führten kryoskopische und Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreier *Ameisensäure*[9] und schließlich ergab die Auswertung der in der Literatur vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen an einer großen Zahl von Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln[10] Werte von b_λ, aus denen eine allgemeine Gültigkeit der Näherungsbeziehung

$$b_\lambda \cong b_\pi = -\frac{1{,}06 \cdot 10^{16} \cdot r}{(\varepsilon T)^2} \tag{4}$$

hervorzugehen schien: das heißt man erhält für b_λ Werte, wie man sie für b_π vorausberechnet. Allerdings ist das in der Literatur vorliegende Material bezüglich der Präzision sehr heterogen und dementsprechend sind die Streuungen der b_λ-Werte teilweise erheblich, so daß nicht gesagt werden kann, wieweit darin wirkliche Abweichungen vom idealen Verhalten zum Ausdruck kommen, was ja durchaus möglich wäre.

Die Beziehung (3) ist auffallend, weil b_λ eine kinetische und b_π eine

[5] *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **168**, 147 (1934).
[6] *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **177**, 193 (1936).
[7] *J. Lange* und *E. Herre*, Z. physik. Chem., Abt. A **181**, 329 (1938).
[8] *J. Lange*, Naturwiss. **31**, 353 (1943).
[9] *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 27 (1940).
[10] *J. Lange*, Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 284 (1941).

thermodynamische Größe ist, so daß beide offenbar wenig miteinander zu tun haben. Bildet man zum Vergleich aus (2a) und (1a) den Ausdruck

$$a_\lambda/a_\pi = 0{,}59\left(1 + \frac{\varepsilon T \cdot 10^{-4}}{\eta_0 \cdot \Lambda_0}\right), \tag{5}$$

so sieht man, daß a_λ/a_π wegen des elektrophoretischen Anteils von a_λ vom Lösungsmittel abhängig ist, und zwar nimmt es linear mit εT zu. Die Abhängigkeit von $\eta_0 \cdot \Lambda_0$ fällt weniger ins Gewicht, da dieses Produkt bei Gültigkeit des *Stokes*schen Gesetzes nur von der Ionengröße abhängt (*Walden*sche Regel), die weder durch Variation des Lösungsmittels, noch, wie gesagt, durch Variation des Elektrolyten in einem bestimmten Lösungsmittel erheblich geändert wird.

Aus (5) ergeben sich folgende Werte für Wasser, Ameisensäure und Blausäure:

	H_2O	HCOOH	HCN
a_λ/a_π	1,6	2,2	4,0

Analog zu dieser Abhängigkeit des a_λ/a_π von ε könnte man auch für das Verhältnis b_λ/b_π eine ähnliche Abhängigkeit von den physikalischen Konstanten des Lösungsmittels, insbesondere von ε erwarten. Die bisherigen Befunde $b_\lambda/b_\pi \sim 1$ sprechen allerdings nicht dafür; doch erschien wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Frage eine besondere Prüfung unter möglichst weitgehender Variation von ε wünschenswert. Da wasserfreie Blausäure die extrem hohe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 161$ bei 0° C besitzt[11], müßte hier die vermutete Abhängigkeit am deutlichsten hervortreten. Allerdings ist für b_λ nach (4) mit $r \quad 3$ Å der *sehr kleine* Wert $-0{,}16$ zu erwarten; die nötigen Leitfähigkeitsmessungen mußten also mit besonders hoher Präzision durchgeführt werden, um den relativen Fehler in b_λ genügend klein zu halten. Wir haben mit der schon früher beschriebenen Apparatur[6, 9] entsprechende Messungen an verschiedenen Elektrolyten in Blausäure durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen in Blausäure sind schon von *Centnerszwer*[12] und in neuerer Zeit an einer großen Anzahl von Salzen von *Coates* und *Taylor*[13] bei 18 C unternommen worden. Die Messungen von *Centnerszwer* sind jedoch für den vorliegenden Zweck zu ungenau und die von *Coates* und *Taylor* können zur Bestimmung von b_λ nicht herangezogen werden, weil sie meist nur bis in Konzentrationen $< 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l reichen.

[11] *G. Bredig*, Z. angew. Chem. **36**, 456 (1923).
[12] *M. Centnerszwer*, Z. physik. Chem., **39**, 217 (1902).
[13] *J. E. Coates* und *E. G. Taylor*, J. chem. Soc. London **1936**, 1245, 1495; s. auch Nature (London) **134**, 141 (1934).

Messungen an 1—1wertigen Elektrolyten.

Untersucht wurden bei 0° C: KJ, K-Pikrat, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$, $N(C_5H_{11})_4P$ und $N(CH_3)_4$-Pikrat. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 6 dargestellt.

Tabelle 1. Äquivalentleitfähigkeit in Blausäure bei 0° C.

KJ.

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	$\Delta_\lambda \cdot 10^3$
0	0,07		
0,5110	156,1	305,5	1,8
1,189	361,2	303,7	0
3,033	910,8	300,3	— 2,1
3,651	1092	299,0	— 1,3
4,865	1447	297,5	— 2,4
6,936	2046	294,9	— 2,6
0	0,6		
4,288	1280	298,5	— 2,9
8,551	2509	293,3	— 3,3
10,52	3067	291,6	— 3,9
12,66	3667	289,6	— 4,1
15,76	4534	287,7	— 6,2
17,37	4973	286,4	— 6,0
19,36	5523	285,2	— 6,8
24,45	6899	282,1	— 7,7
34,58	9556	276,4	— 8,2
44,88	12190	271,5	— 8,8
0	0,2		
20,17	5750	285,1	— 8,3
33,30	9232	277,3	— 8,8
51,98	13990	269,2	— 11,6
61,48	16320	265,5	— 12,3
77,00	19990	259,6	— 12,1
98,04	24780	252,7	— 12,5

$$\Lambda_0 = 310{,}5; \quad a_\lambda = \frac{0{,}821 \cdot 10^6}{(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{82{,}37}{(\varepsilon T)^{1/2} \cdot \eta_0 \cdot \Lambda_0} \quad \text{[nach (2a)]},$$

$$= \alpha + \beta/\Lambda_0.$$

$$\alpha = 0{,}089; \quad \beta = 169{,}2.$$

$$a_\lambda = 0{,}089 + 169{,}2/310{,}5 = 0{,}089 + 0{,}5451 = \mathbf{0{,}6341},$$

$$b_\lambda = \mathbf{-0{,}35}.$$

Die zur Auswertung notwendigen Λ_0-Werte wurden aus den Meßdaten durch lineare graphische Extrapolation — das heißt ohne Verwendung des theoretischen Wertes von a_λ nach (2a) — erhalten (Abb. 1, Tabelle 7). Aus dem Wert $\Lambda_0 = 263{,}3$ für $N(CH_3)_4$-Pikrat läßt sich mit dem

Tabelle 2. *K-Pikrat.*

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
0	0,08	
0,2613	62,21	238,1
0,7927	187,4	236,3
1,164	273,8	235,2
1,739	406,8	234,0
0	0,6	
2,836	658,5	232,1
6,195	1409	227,4

$\Lambda_0 = 240{,}9.$

Tabelle 3. *$N(CH_3)_4J$.*

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	$\Delta_\lambda \cdot 10^3$
0	0,08		$\varepsilon = 161$; $\varepsilon = 153$
0,6137	199,8	325,7	0,5 0
1,467	474,3	323,2	0 — 0,8
1,847	595,2	322,2	0,2 — 0,7
3,554	1134	319,1	— 0,5 — 1,6
5,012	1588	316,8	— 0,2 — 1,6
6,558	2065	314,9	— 0,6 — 2,2
0	0,6		
13,11	4054	309,3	— 3,8 — 6,1
22,72	6872	302,5	— 5,0 — 8,0
32,11	9529	296,7	— 4,5 — 8,2
41,35	12100	292,6	— 6,7 — 10,8
52,55	15130	287,9	— 8,0 — 12,6
68,37	19360	283,1	— 12,8 — 18,2
86,30	23890	276,9	— 13,6 — 19,5

$\Lambda_0 = 330{,}8$; $a_\lambda = 0{,}089 + 169{,}2/330{,}8 = 0{,}089 + 0{,}5118 = \mathbf{0{,}6008}$.
$b_\lambda = \mathbf{-0{,}17}$.

Für $\varepsilon = 153$: $\alpha = 0{,}0961$; $\beta = 173{,}0$.
$a_\lambda = 0{,}096 + 173/330{,}8 = 0{,}096 + 0{,}525 = 0{,}621$.

*Waldens*chen Produkt $\Lambda_0 \cdot \eta = 0{,}27$ der Wert Λ_0 für das Pikration und damit mittlere Λ_0-Werte für alle Ionen der gemessenen Salze bei 0° C berechnen (Tabelle 7). Aus der Tabelle ersieht man, daß — wie in Wasser — auch in HCN mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes die Ionen erheblich langsamer wandern. Die relativ geringe Beweglichkeit des K^+-Ions läßt wohl auf Solvatation schließen.

Zur Gültigkeit der *Waldens*chen Regel in Blausäure sei bemerkt: Für den Temperaturkoeffizienten der Viskosität der Blausäure stehen eine Meßreihe von *Fredenhagen*[14] einerseits, Meßpunkte von *Coates* und *Taylor* und

[14] *K. Fredenhagen* und *J. Dahmlos*, Z. anorg. allg. Chem. **179**, 77 (1929).

Tabelle 4. $N(C_2H_5)_4J$.

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	$\Delta_\lambda \cdot 10^3$
0	0,6		
0,7357	219,7	298,6	0,9
1,502	445,0	296,3	0,9
2,280	671,5	294,5	1,1
3,087	906,0	293,4	— 0,4
4,030	1177	292,1	— 1,2
4,943	1437	290,7	— 1,0
5,601	1624	289,9	— 1,3
0	0,8		
4,062	1184	291,6	0,3
6,378	1843	289,0	— 1,6
7,523	2167	288,0	— 2,7
9,441	2702	286,2	— 3,6
11,66	3316	284,3	— 4,3
15,38	4332	281,6	— 5,8
22,02	6105	277,3	— 7,4
26,89	7391	274,9	— 9,6
33,34	9054	271,6	— 10,7
47,04	12500	265,7	— 13,5
61,32	15990	260,8	— 17,2
82,45	20990	254,6	— 22,4

$\Lambda_0 = 304{,}2$; $a_\lambda = 0{,}089 + 169{,}2/304{,}2 = 0{,}089 + 0{,}5564 = \mathbf{0{,}6454}$.
$b_\lambda = \mathbf{-0{,}29}$.

Tabelle 5. $N(C_5H_{11})_4J$.

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ
0	0,23	
0,2061	51,36	249,2
0,3963	98,74	249,2
0,8322	206,0	247,6
1,083	267,7	247,1
1,453	357,8	246,2
2,365	577,4	244,1
3,174	770,1	242,7
6,469	1538	237,8
0	0,19	
0,2121	53,03	250,0
0,5016	125,0	249,2
0,8746	216,6	247,7
1,415	348,1	246,1
2,367	577,0	243,9
3,306	801,7	242,5
4,509	1083	240,2
0	0,8	
2,372	577,8	243,5
3,758	907,4	241,5
5,332	1275	239,1

$\Lambda_0 = 253{,}0$.

Tabelle 6. *$N(CH_3)_4$-Pikrat.*

$c \cdot 10^3$	$\varkappa \cdot 10^6$	Λ	$\Delta_\lambda \cdot 10^3$
0	0,6		
1,759	449,4	255,5	— 1,1
4,340	1090	251,1	— 1,9
8,820	2177	246,8	— 6,1
18,18	4368	240,4	— 11,7
26,81	6318	235,6	— 14,7
35,22	8182	232,4	— 20,1
0	0,4		
7,647	1895	247,8	— 5,1
13,66	3316	242,9	— 8,0
22,61	5378	237,8	— 13,3
39,81	9165	230,2	— 20,3
52,44	11870	226,2	— 26,7
65,36	14490	221,7	— 29,1
0	0,36		
53,91	12140	225,2	— 25,3
67,20	14860	221,1	— 29,8
79,87	17380	217,6	— 33,2
90,93	19530	214,8	— 36,5
100,7	21390	212,5	— 39,2
0	0,2		
2,405	611,8	254,3	— 1,7
5,072	1271	250,5	— 3,5
9,189	2265	246,4	— 6,0
16,20	3911	241,4	— 10,0
29,25	6869	234,8	— 16,9
39,07	9014	230,7	— 20,8
48,43	11010	227,3	— 24,3
57,20	12830	224,4	— 27,3
65,25	14490	222,0	— 30,0
73,62	16150	219,5	— 32,3
82,19	17850	217,3	— 35,1
91,16	19590	214,9	— 37,2
100,8	21410	212,4	— 39,1

$\Lambda_0 = 263{,}3$; $a_\lambda = 0{,}089 + 169{,}2/263{,}3 = 0{,}089 + 0{,}6428 = \mathbf{0{,}7318}$.
$b_\lambda = \mathbf{-0{,}57}$.

von uns anderseits zur Verfügung. Die Zahlenwerte des ersteren liegen um etwa 4% höher, doch nimmt die Viskosität in beiden Fällen übereinstimmend um 0,9% pro Grad ab, das heißt der Temperaturkoeffizient beträgt etwa ein Drittel im Vergleich zu Wasser. Bildet man entsprechend aus eigenen Λ_0-Werten (0° C) und den Werten von *Coates* und *Taylor* (18° C) den Temperaturkoeffizienten der Äquivalentleitfähigkeit, so erhält man im Mittel eine Zunahme der Leitfähigkeit um ebenfalls 0,9% pro Grad.

K-Pikrat, das nur bis etwa $c = 6 \cdot 10^{-3}$ löslich ist, wurde für die weitere Berechnung ausgeschieden, ebenso $N(C_5H_{11})_4J$, das sich zwar

Tabelle 7.

		J^-	Pi^-
		185	116
K^+ ..... Λ_0	126	310,5	240,9
a_λ		0,63	
b_λ		— 0,35	
$N(CH_3)_4$	146	330,8	263,3
		0,60	0,73
		— 0,17	— 0,57
$N(C_2H_5)_4^+$	119	304,2	
		0,65	
		— 0,29	
$N(C_5H_{11})_4^-$	68	253,0	

in Blausäure leicht löst, aber in unzureichender Menge vorhanden war. Wie in früheren Arbeiten, ist in Abb. 2 und 3 die Größe

$$\Lambda_\lambda = (1 - f_\lambda) - a_\lambda \sqrt{c} = \\ = b_\lambda c \ldots \qquad (6)$$

gegen die Konzentration c aufgetragen, so daß nach (2) die Neigung der Grenztangenten von Λ_λ gleich b_λ ist. Verwendet man zur Berechnung von Λ_λ die aus dem experimentellen $\Lambda/\sqrt{c}$-Diagramm (Abb. 1) sich ergebenden *empirischen* a_λ-Werte, so haben — von $N(CH_3)_4$-Pikrat vorläufig abgesehen — alle drei Salze genau die nach (4) mit $r = 3$ Å erwartete Neigung $b_\lambda = -0{,}16$[15]. Berechnet man jedoch — wie in früheren Arbeiten — mit Hilfe von (2a) aus den graphisch ermittelten Λ_0-Werten die *theoretische* Größe $(a_\lambda)_{th}$ und hiermit Λ_λ, so zeigt nur $N(CH_3)_4J$ mit $b_\lambda = -0{,}17$ nach wie vor die zu erwartende Neigung,

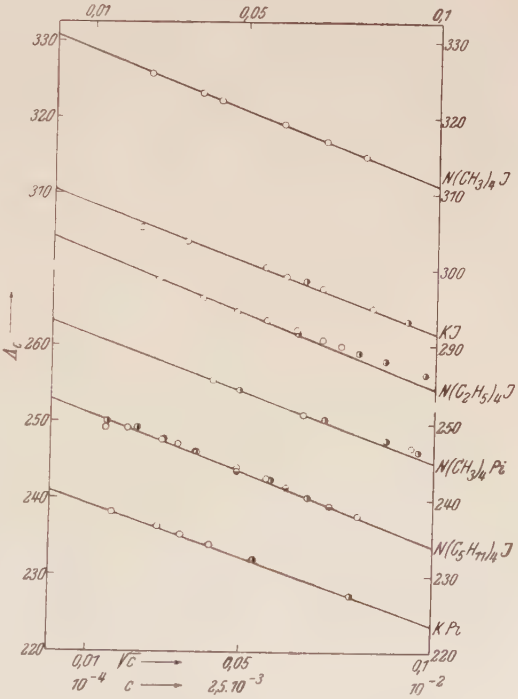


Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeit Λ_c in Abhängigkeit von $\sqrt{c}$.

[15] Diese Berechnung liegt der Abb. 9, *J. Lange*, Naturwiss. **31**, 361 (1943), zugrunde.

während $N(C_2H_5)_4J$ mit b_λ — 0,29 und KJ mit $b_\lambda = -0{,}35$ merklich negativer liegen. Bei letzterem biegt zudem die exp. Kurve bei $c = 3 \cdot 10^{-2}$ ab, die Λ_λ-Werte bleiben bis c 0,1 konstant; das heißt die Leitfähigkeit wird zu klein gefunden.

Diese Befunde besagen kaum, daß (2) in HCN nicht gilt, sondern eher, daß die Ansprüche an die Meßhennuigkeit hier ungewöhnlich hoch sind. Die Unsicherheit liegt vor allem in der Ermittlung von Λ_0, da sich ein sehr kleiner Fehler in Λ_0 schon außerordentlich stark in b_λ auswirkt.

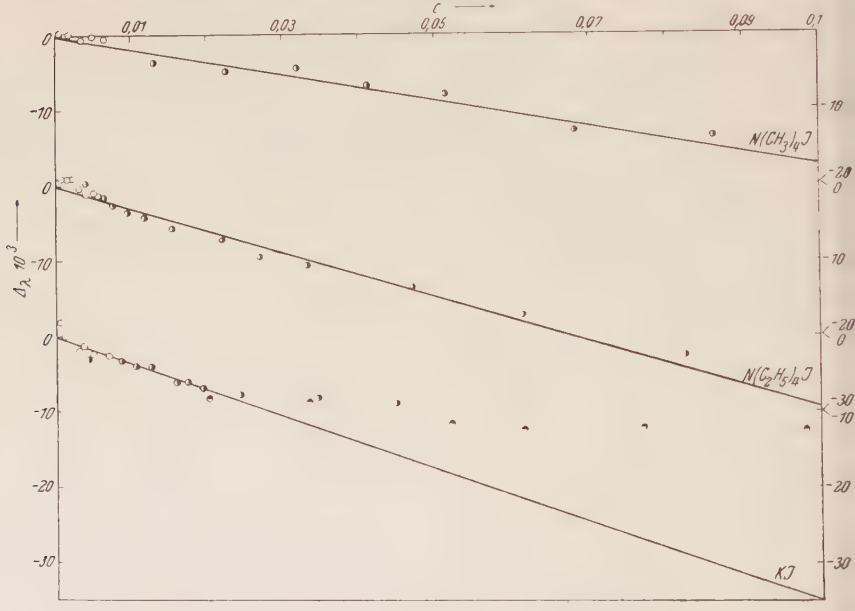


Abb. 2. $\Lambda_\lambda \cdot 10^3$ in Abhängigkeit von der Konzentration c.

Wählt man z. B. für KJ den Wert $\Lambda_0 = 311{,}1$ (also nur um 2% höher als 310,5), so erhält man eine bessere Linearität von Λ_λ gegen c und außerdem einen erheblich niedrigeren b_λ-Wert, nämlich — 0,23, der dem theoretischen schon viel näher liegt.

Messungen des Gefrierpunktes an KJ in HCN[16], die — aus äußeren Gründen unterbrochen — keine endgültigen sind, ergaben für b_π den Wert — 0,2, während der theoretisch für einen idealen Elektrolyten in HCN bei — 13 zu erwartende Wert $(b_\pi)_{\text{th}} = -0{,}09$ beträgt. Von einer Übereinstimmung kann man auch hier nicht sprechen, immerhin sieht man, z. B. im Vergleich zu Wasser $[(b_\pi)_{\text{th}} = -0{,}6]$, daß die erwartete Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten größenordnungsmäßig

[16] *J. Bergå* Dissertation, Wien 1944.

herauskommt. Daß b_π negativ ist, schließt für KJ Ionenassoziation bzw. -polymerisation aus, die man — obwohl unwahrscheinlich — nach dem Leitfähigkeitsdiagramm hätte vermuten können.

Wenn auch zu einer endgültigen Beurteilung noch weitere Gefrierpunktsmessungen notwendig wären, so kann doch schon jetzt gesagt werden, daß mit Rücksicht auf den kleinen Wert, den man für b_π in HCN erwartet, die Gesamtheit unserer Befunde der Beziehung (3) nicht widerspricht, daß aber die Messungen in diesem durch seine hohe Fluidität

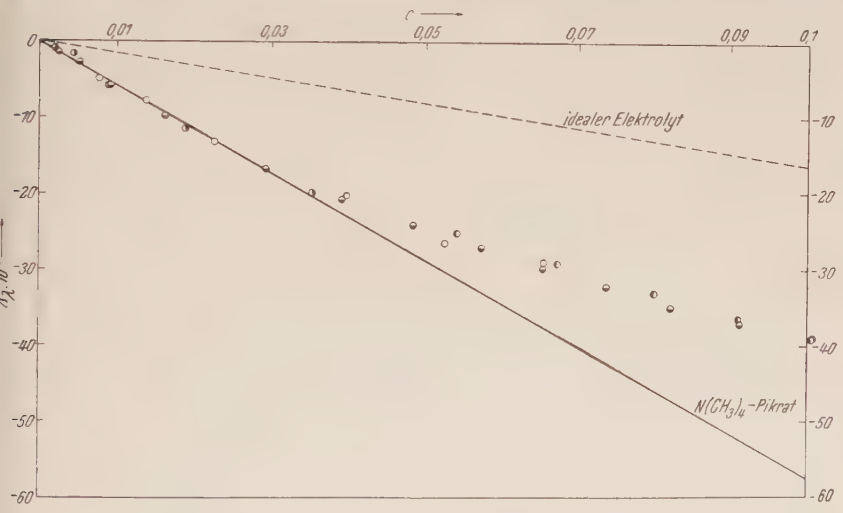


Abb. 3. $\Delta_\lambda \cdot 10^3$ in Abhängigkeit von der Konzentration c.

sowie extrem hohe Dielektrizitätskonstante ausgezeichneten Lösungsmittel zu einer Bestätigung von (3) nicht ausreichen. —

Für $N(CH_3)_4$-Pikrat ergibt sich nach Abb. 3 $b_\lambda = -0{,}57$; also wesentlich stärker negativ als der ideale Wert $-0{,}16$. Eine ähnliche Abweichung $[(b_\lambda)_{exp.} = -1{,}67$, $(b_\lambda)_{theor.} = -0{,}6]$ ist für Na-Pikrat schon in Wasser[7] beobachtet worden, und zwar in Zusammenhang mit einer sehr starken positiven Abweichung des b_π von seinem Idealwert. Aus dem Vergleich von b_λ und b_π konnte damals auf eine erhebliche Dimerisation der Pikrationen geschlossen werden. Gefrierpunktsmessungen an $N(CH_3)_4$-Pikrat in HCN haben inzwischen gezeigt[16], daß hier b_π ebenfalls eine erhebliche positive Abweichung aufweist, und zwar $+0{,}62$ statt $-0{,}09$ beträgt. Aus den beiden Werten läßt sich zwar infolge der Verschiedenheit der Temperaturen, bei denen sie ermittelt wurden, ein Dimerisationsgrad des Pikrations nicht berechnen; sie zeigen aber zur Genüge, daß die starken *van der Waals*schen Anziehungskräfte zwischen gelösten Pikrationen in beiden chemisch so verschiedenen Lösungs-

mitteln hervortreten — wenn auch in HCN schwächer —, also nur wenig vom Lösungsmittel abhängen.

Zum Abschluß sei noch erwähnt, daß die Dielektrizitätskonstante der Blausäure zuerst von *Bredig*[11] und später noch einmal von *Fredenhagen*[14] bestimmt worden ist. Die für 0° interpolierten Werte differieren um etwa 5% ($\varepsilon = 161$ bzw. 153). Die Messung einer so extrem hohen Dielektrizitätskonstante ist infolge Fehlens einer passenden Eichflüssigkeit schwierig. Es wurde deshalb willkürlich der *Bredig*sche Wert zur Berechnung herangezogen und nur probeweise $N(CH_3)_4J$ auch mit $\varepsilon = 153$ berechnet. Abb. 4 zeigt die Δ_λ-c-Kurven des $N(CH_3)_4J$ für beide ε-Werte. Die erwartete Neigung, nach (4) mit $\varepsilon = 153$ berechnet, wird ihrem Absolutbetrage nach natürlich ebenfalls größer ($b_\lambda = -0{,}18$).

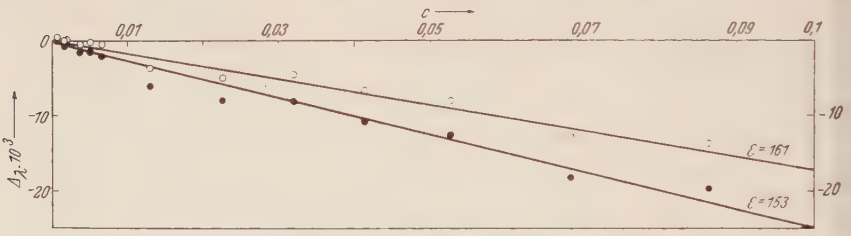


Abb. 4. $N(CH_3)_4J$: $\Delta_\lambda \cdot 10^3$ in Abhängigkeit von der Konzentration c.
Obere Kurve: berechnet mit $\varepsilon = 161$, untere Kurve: berechnet mit $\varepsilon = 153$.

Darstellung und Reinigung der Blausäure.

Die Darstellung der Blausäure geschah nach zwei Methoden.

Anfangs wurde eine 40%ige wäßrige Lösung von technischem NaCN[17] in heiße 50%ige H_2SO_4 (60 bis 70°) getropft. Das HCN-Gas wurde bei 28° in einem Rückflußkühler von der Hauptmenge des mitgeführten Wasserdampfes, sodann durch Waschen mit 30%iger H_2SO_4 von NH_3 befreit, schließlich über frisch entwässertem $CaCl_2$ getrocknet und bei —3° kondensiert. Dieses Rohprodukt ($\varkappa = 10^{-4}$ bis $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) wurde in einer 6-m-Spiralkolonne[18] unter schwach vermindertem Druck solange bei praktisch vollem Rückfluß erhitzt, bis die im Kolonnenkopf bei Zimmertemperatur gemessene spezifische Leitfähigkeit auf $\varkappa = 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ gesunken war. Dann wurde laufend abdestilliert und aus der Vorlage die für eine Messung benötigte Menge, deren Gewicht anschließend genau bestimmt wurde, in die Meßzelle unter vermindertem Druck kondensiert.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das Rohprodukt auf viel bequemere Weise aus „Cyklon" gewonnen. In Cyklon (Präparat für Schädlingsbekämpfung) ist HCN an ein poröses Trägermaterial adsorbiert und kann durch einfaches Erwärmen auf 40 bis 50° (am besten in einem Thermostaten) freigemacht werden. Das so erhaltene Rohprodukt wurde dann — wie

[17] Von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

[18] *E. Jantzen*, Das fraktionierte Destillieren usw. Dechema-Monographie Nr. 48/5. Berlin. 1932.

beschrieben – durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt. Das Destillat wies folgende physikalische Konstanten auf:

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ..	$0{,}8 \cdot 10^{-8}$	27°
Dichte ϱ	0,716	0°
Zähigkeit η (in P).....	$0{,}232 \cdot 10^{-2}$	0°

Die Eigenleitfähigkeit in der Meßzelle betrug bei 0° etwa $2 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ (zeitlich konstant), war also eine Zehnerpotenz höher als unmittelbar nach der Kondensation in der Kolonne. Dieser Leitfähigkeitsanstieg konnte auch durch wiederholte sorgfältige Reinigung der Gefäße nach verschiedenen Verfahren nicht beseitigt werden und beruht vielleicht auf einer Zersetzung der Blausäure, die schon nach den ersten Anfängen zum Stillstand kommt. Die Messungen wurden dadurch nicht gestört, denn die spezifische Leitfähigkeit der verdünntesten Salzlösungen betrug $5 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$, so daß die Korrektur für die Eigenleitfähigkeit der Blausäure höchstens 0,04% ausmachte.

Im übrigen wurden an reiner Blausäure und an den gemessenen Salzlösungen keine Zersetzungserscheinungen beobachtet. Nur die Iodide zeigen bei höherer Konzentration schwache Gelbfärbung, die bei längerem Stehen wieder verschwindet. Unbeständig dagegen sind Lösungen von Cyaniden aller Art, also basische Lösungen (dem OH^- in wäßriger Lösung entspricht da das CN^- in Blausäure). Auch bei sorgfältigem Wasserausschluß färben sie sich alsbald dunkelbraun; sodann tritt ein schwarzbrauner Niederschlag auf und mitunter erstarrt das ganze System zu einer dunkelbraunen asphaltartigen Masse. Explosive Zersetzung wurde nicht beobachtet, immerhin ist die Reaktion deutlich autokatalytisch, wie in einem orientierenden Versuch durch photoelektrische Messung der Lichtabsorption beobachtet werden konnte.

Hinkel und Mitarbeiter[19] haben sich eingehend mit den Polymerisationsprodukten der Blausäure beschäftigt und in sorgfältigen Arbeiten die Konstitution vom Mono- bis zum Tetrameren festgelegt. Eine höhere Polymerisationsstufe wurde bis jetzt nicht beobachtet. Die braunen Produkte sollen durch Zersetzung des Tetrameren entstehen. Über den Polymerisationsmechanismus ist nichts bekannt.

Auswahl und Reinigung der Salze.

Für die Messungen waren zunächst genügend lösliche Salze auszuwählen. Nach orientierenden Vorversuchen scheinen alle Tetraalkylammoniumsalze und alle Jodide leicht löslich zu sein, außerdem $Mg(ClO_4)_2$. Letzteres ist auffallend, da diese Substanz von *Coates* und *Taylor* als Trockenmittel für Blausäure empfohlen wird.

Die benützten 1—1wertigen Salze wurden den Beständen des Laboratoriums entnommen und nach mehrmaliger Umkristallisation bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

Zusammenfassung.

Von den untersuchten 1—1wertigen Elektrolyten verhalten sich KJ, $N(CH_3)_4J$, $N(C_2H_5)_4J$ im Rahmen der Meßgenauigkeit ideal ($b_2 = -0{,}16$), während $N(CH_3)_4$-Pikrat ähnlich wie in Wasser Dimerisation der Pikrationen zeigt.

[19] *L. E. Hinkel* und *T. I. Watkins*, J. chem. Soc. London **1940**, 1206.

Die Hemmung des Wachstums verschiedener Bakterienarten durch Chinone.

(XVI. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **H. Fellner-Feldegg.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Über die antibakteriellen Wirkungen der Chinone liegt bereits eine größere Anzahl von Untersuchungen vor. Schon 1906 beobachtete *Browne*[1] einen derartigen Effekt und weitere Versuche von *Thalhimer* und *Palmer*[2], *Cooper*[3] sowie *Morgan* und *Cooper*[4] zeigten einerseits die Grenzen der bakteriziden Wirkungen der Chinone auf; anderseits stellten diese Autoren fest, daß die von ihnen untersuchten Substanzen dieser Gruppe verhältnismäßig toxisch für den tierischen und menschlichen Organismus sind, weshalb eine Verwendung als Chemotherapeutica nicht in Frage kommt. *Morgan* und *Cooper*[4] fanden, daß die Wirkung der Chinone in eiweißhaltigen Medien eine stark abgeschwächte ist, wodurch sie auch als Desinfektionsmittel nicht angewandt werden können.

Seit dem Jahre 1942 ist durch die Erkenntnis, daß eine Anzahl von aus Mikroorganismen gewinnbaren antibiotisch wirkenden Substanzen chinoide Struktur aufweisen, das Interesse für die antibakteriellen Effekte der Chinone wieder erwacht und so begegnen wir in der Literatur der letzten Jahre zahlreichen Mitteilungen über diese Wirkungen[5].

[1] J. Amer. chem. Soc. **28**, 453 (1906).
[2] J. infect. Diseases **9**, 181 (1911).
[3] Biochemic. J. **6**, 362 (1912).
[4] Biochemic. J. **15**, 587 (1921); J. Soc. chem. Ind. **43**, 352 (1924).
[5] *E. A. Oxford* und Mitarbeiter, Chem. Industries **61**, 128, 189, 485 (1942). — *W. D. Armstrong, W. W. Spink* und *J. Kahnke*, Proc. Soc. exp. Biol Med. **53**, 230 (1943). — *S. Wiedling*, Acta Path. Microbiol. Scand. **22**, 379 (1945.) — *E. F. Möller*, zitiert bei *K. Wallenfels*, Chemie **58**, 1 (1945). —

Tabelle 1. Die auf ihre bakteriostatische Wirkung untersuchten Chinone.

Substanz	Ordnungszahl in den Tabellen 2 bis 10
p-Benzochinon	1
2,6-Dichlorbenzochinon	2
2,5-Dichlorbenzochinon	3
Chloranil	4
2,6-Dimethoxybenzochinon	5
Toluchinon	6
4-Methoxytoluchinon	7
p-Xylochinon	8
Thymochinon	9
Dichlorthymochinon	10
1,4-Naphthochinon	11
1,2-Naphthochinon	12
2-Chlor-1,4-naphthochinon	13
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon	14
Lawson	15
Naphthazarin	16
2-Chlor-3-oxy-1,4-naphthochinon	17
2-Methyl-1,4-naphthochinon	18
Phthiocol	19
Methylnaphthazarin	20
Anthrachinon	21

Obwohl also bereits reichliches Material über diese Fragen vorliegt, haben wir es dennoch für notwendig gehalten, auch im Rahmen unseres Versuchsprogramms derartige Untersuchungen durchzuführen. Wie bereits aus den früheren Mitteilungen dieser Reihe ersichtlich ist, liegt unser Interesse an den antibiotischen Wirkungen der Chinone weniger in einer praktischen Auswertung dieser Effekte als darin, daß wir hoffen, mit Hilfe dieser leicht zugänglichen und in ihrer Konstitution leicht variierbaren Wirkstoffe Aufschluß über den Mechanismus ihrer Effekte und damit über wesentliche Funktionen der lebenden Zelle zu erhalten. Die meisten der früheren Untersuchungen dieses Gebietes bringen allerdings nur Angaben über die äußersten noch bakterizid bzw. bakteriostatisch wirksamen Konzentrationen der Chinone, wohingegen wir es für den von uns angestrebten Zweck für notwendig erachten, möglichst exakte Dosis-Wirkungsbeziehungen zu kennen. Wir beabsichtigen in

C. A. Colwell und *M. McCall*, Science (New York) **101**, 592 (1945); J. Bacteriol. **51**, 659 (1946). — *W. B. Geiger*, Arch. Biochem. **11**, 23 (1946). — *G. B. Marini-Bettòlo* und *E. Del Pianto*, Pontif. Acad. Sci. Comment. **10**, 87 (1946); **11**, 35 (1947); Rend. Accad. nazion. Lincei, Classe Sci. fisiche mat. nat., Ser. VIII, **1**, 783 (1946).

Tabelle 2. Einfluß verschiedener Chinone auf das Wachstum von *Pseudomonas aeruginosa*. Fleischbrühe-Peptonwasser, 24 Stunden, 37° (Wachstum unter Normalbedingungen = 100).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe (Konzentration pCh = neg. Logarithmus der Chinonkonzentration)															
	2	2,35	2,7	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	0	34	75	102	118	123	119	107	104	100	—	—	—	—	—	—
2	79	—	—	102	—	—	100	—	—	100	—	—	—	—	—	—
3	31	—	—	85	—	—	103	—	—	98	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	43	—	—	91	—	—	102	—	—	—
5	—	—	—	0	—	—	63	—	—	98	—	—	103	—	—	—
6	0	22	42	60	81	98	103	105	101	102	—	—	—	—	—	—
7	0	—	—	13	—	—	58	—	—	100	—	—	101	—	—	—
8	8	—	—	51	—	—	98	—	—	102	—	—	—	—	—	—
9	—	—	0	22	48	69	85	93	98	103	100	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	52	—	—	102	—	—	100	—	—	—
11	—	—	—	41	—	—	102	—	—	105	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	5	—	—	49	—	—	99	—	—	97	—	—	103
13	—	—	—	—	—	—	53	—	—	98	—	—	105	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95	—	—	102	—	—	99
15	—	—	—	12	—	—	76	—	—	99	—	—	102	—	—	—
16	—	—	—	32	—	—	89	—	—	114	—	—	110	—	—	—
17	—	—	—	—	0	18	38	60	85	99	113	129	140	133	118	—
18	—	—	—	87	—	—	105	—	—	100	—	—	—	—	—	—
19	35	—	—	88	—	—	107	—	—	105	—	—	101	—	—	—
20	—	—	—	73	—	—	98	—	—	109	—	—	105	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	95	—	—	98	—	—	97	—	—	101

der Folge Untersuchungen über den Einfluß der Chinone auf einzelne Zellfunktionen der Bakterien in ähnlicher Weise durchzuführen, wie wir es bei der Hefe begonnen haben (vgl. Mitt. 15).

Methodik.

Die zu diesen Versuchen verwendeten Bakterienarten waren je ein Stamm von *Pseudomonas aeruginosa (Bacterium pyocyaneum)*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* und *Streptococcus haemolyticus*, welche wir dem bakteriologischen Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Wien verdanken.

Als Nährböden wurden verwendet:

1. Fleischbrühe-Peptonwasser [Fleischextrakt aus 50 g *Bacto-Beef* (Difco), 10 g *Bacto-Peptone* (Difco), 5 g NaCl auf 1000 ccm Wasser und mit Na_2CO_3 auf pH 7 eingestellt];

2. Glucose-Peptonwasser (10 g *Bacto-Peptone*, 50 g Glucose, 5 g NaCl auf 1000 ccm Wasser, pH 7);

3. ein synthetischer Nährboden (50 g Glucose, 10 g NH_4NO_3, 10 g Seignettesalz, 10 g KH_2PO_4, 0,5 g $MgSO_4$ auf 1000 ccm destilliertes Wasser, mit Soda auf pH 7 eingestellt).

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der meisten Chinone wurden diese allgemein in Methanol gelöst den Nährböden zugesetzt, wobei der Methanolgehalt der Medien immer 2% betrug. Bei allen Versuchen wurden die Kulturen 24 Stunden bei 37° inkubiert.

Die angewandte nephelometrische Methodik ist dieselbe, welche wir bei den Versuchen über die Beeinflussung des Hefewachstums[6] verwendeten; sie ist ausführlich an anderer Stelle[7] beschrieben. Die erhaltenen Werte lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 4% bei Verwendung der gleichen Bakterienstämme reproduzieren.

Ergebnisse und Diskussion.

Die Resultate unserer Hauptversuchsreihen sind in den Tabellen 1 bis 9 wiedergegeben.

Sie zeigen, daß die Dosis-Wirkungskurven der einzelnen Chinone gegenüber den verschiedenen Bakterienarten allgemein ziemlich gleichartig verlaufen; wir finden überall einen Abstand von etwas mehr als einer bis zwei Zehnerpotenzen zwischen der total hemmenden Konzentration und derjenigen, in welcher das Chinon das Wachstum nicht mehr

Tabelle 3. *Pseudomonas aeruginosa.* Glucose-Peptonwasser (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe															
	2	2,35	2,7	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	0	20	63	89	105	119	104	103	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	60	—	—	99	—	—	98	—	—	—	—	—	—
3	27	—	—	76	—	—	98	—	—	101	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	40	—	—	90	—	—	98	—	—	—
5	—	—	—	0	—	—	58	—	—	102	—	—	-	—	—	—
6	0	13	38	57	77	89	100	97	—	—	—	—	—	—	—	—
7	0	—	—	10	—	—	57	—	—	98	—	—	99	—	—	—
8	0	—	—	50	—	—	98	—	—	102	—	—	—	—	—	—
9	—	—	0	11	32	58	80	93	99	97	100	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	50	—	—	99	—	—	97	—	—	—
11	—	—	—	30	—	—	95	—	—	101	—	—	100	—	—	—
12	—	—	—	0	—	—	38	—	—	91	—	—	104	—	—	100
13	—	—	—	—	—	—	46	—	—	93	—	—	100	—	—	101
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	101	—	—	99	—	—	97
15	—	—	—	6	—	—	70	—	—	97	—	—	101	—	—	—
16	—	—	—	26	—	—	80	—	—	106	—	—	109	—	—	—
17	—	—	—	—	0	18	43	73	98	117	137	145	145	130	118	—
18	—	—	—	83	—	—	107	—	—	104	—	—	102	—	—	—
19	25	—	—	75	—	—	108	—	—	108	—	—	103	—	—	—
20	—	—	—	70	—	—	99	—	—	113	—	—	103	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	98	—	—	99	—	—	103	—	—	—

[6] Mh. Chem. **80**, 648 (1949).
[7] Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 68 (1949).

Tabelle 4. *Pseudomonas aeruginosa*. „Synthetischer Nährboden" (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe															
	2	2,35	2,7	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	—	—	0	18	55	85	99	107	107	104	101	—	—	—	—	—
2	—	—	—	0	—	—	40	—	—	95	—	—	103	—	—	—
3	0	—	—	21	—	—	84	—	—	105	—	—	99	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	20	—	—	74	—	—	100	—	—	101
5	—	—	—	—	—	—	0	—	—	47	—	—	99	—	—	—
6	—	—	—	0	31	60	87	98	103	108	102	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	0	—	—	42	—	—	95	—	—	—
8	—	—	—	0	—	—	3	—	—	42	—	—	—	—	—	-
9	—	—	—	—	—	0	20	38	53	69	79	88	98	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	12	—	—	79	—	—	99	—	—	—
11	—	—	—	0	—	—	51	—	—	98	—	—	97	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	0	—	—	49	—	—	90	—	—	99
13	—	—	—	—	—	—	10	—	—	75	—	—	103	—	—	99
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96	—	—	98	—	—	96
15	—	—	—	0	—	—	57	—	—	103	—	—	100	—	—	—
16	—	—	—	0	—	—	34	—	—	86	—	—	113	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	0	15	50	89	118	138	142	121	—
18	—	—	—	20	—	—	89	—	—	103	—	—	109	—	—	—
19	7	—	—	61	—	—	102	—	—	105	—	—	104	—	—	—
20	—	—	—	0	—	—	32	—	—	98	—	—	111	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	32	—	—	95	—	—	101	—	—	100

negativ beeinflußt. Wir haben auch versucht, die letal wirkenden Konzentrationen der einzelnen Chinone zu bestimmen, mußten aber feststellen, daß die erhaltenen Werte sehr schlecht reproduzierbar waren; allgemein darf gesagt werden, daß die von uns untersuchten Chinone etwa eine Zehnerpotenz oberhalb der total hemmenden Konzentration bakterizid wirken.

Eine bemerkenswerte und unseres Wissens nach nirgends erwähnte Tatsache ist, daß eine Anzahl der Wirkstoffe in Konzentrationen, welche gerade unter den noch hemmenden liegen, eine *wuchsanregende Wirkung* zeigen. Es konnten Wachstumsförderungen bis fast 50% beobachtet werden; ein gutes Beispiel dafür findet sich auf Tabelle 8: das 2-Chlor-3-methoxy-1,4-naphthochinon fördert das Wachstum von *Staphylococcus aureus* in den Konzentrationen unter $2 \cdot 10^{-6}$ Mol pro Liter bis zu 47%, wobei wir nicht wissen, ob wir damit schon das Maximum der Wirkung beobachtet haben, da unsere Untersuchungsserie gerade bei dem höchsten Punkt der Kurve abbricht. Solche Erscheinungen finden wir bei allen untersuchten Bakterienarten sowie auch bei der Hefe[6].

Wenn man die Reihung der einzelnen Chinone nach ihrer Wirkung betrachtet, so findet man, daß anscheinend keine dieser Substanzen

eine spezifische Wirkung auf einen bestimmten Mikroorganismus zeigt, da in allen Untersuchungsreihen einige Chinone sich als die aktivsten erwiesen. Darunter sind unter den einkernigen Chinonen besonders das 4-Methoxy-toluchinon, das 2,6-Dimethoxybenzochinon, das Chloranil und das Dichlorthymochinon, unter den Naphthochinonen das 2-Chlor-1,4-naphthochinon, das 2-Chlor-3-oxy-1,4-naphthochinon und das 1,2-Naphthochinon. Erstaunlicherweise zeigen die gegenüber Hefe besonders stark hemmend wirkenden Oxyderivate des 1,4-Naphthochinons, das Methylnaphthazarin und das Phthiocol, in unseren Versuchen nur sehr geringen Einfluß auf das Bakterienwachstum.

Bei den Versuchen mit *Pseudomonas aeruginosa* und *Escherichia coli* zeigt sich sehr deutlich, daß die Organismus auf synthetischen Nährböden gegenüber dem Chinoneinfluß weitaus empfindlicher sind als in eiweißhaltigen Medien. Fleischbrühe-Peptonwasser übt eine etwas größere Schutzwirkung aus als Glucose-Poptonwasser. Leider standen uns keinerlei Stämme grampositiver Bakterien, welche auf synthetischem Nährboden wachsen können, zur Verfügung; es ist aber mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß auch diese große Bakteriengruppe

Tabelle 5. *Escherichia coli.* Fleischbrühe-Peptonwasser (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe															
	2	2,35	2,7	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	0	25	58	80	100	108	110	106	100	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	65	—	—	103	—	—	98	—	—	—	—	—	—
3	28	—	—	80	—	—	98	—	—	102	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	40	—	—	93	—	—	99	—	—	99
5	—	—	—	0	—	—	60	—	—	104	—	—	103	—	—	—
6	0	8	28	42	69	83	107	105	105	98	—	—	—	—	—	
7	0	—	—	0	—	—	48	—	—	93	—	—	103	—	—	—
8	0	—	—	43	—	—	91	—	—	98	—	—	—	—	—	
9	—	—	0	13	33	51	69	83	94	97	99	98	101	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	59	—	—	97	—	—	105	—	—	103
11	—	—	—	40	—	—	91	—	—	99	—	—	101	—	—	—
12	—	—	—	0	—	—	45	—	—	95	—	—	100	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—	44	—	—	95	—	—	98	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	—	—	95	—	—	103
15	—	—	—	0	—	—	63	—	—	96	—	—	99	—	—	—
16	—	—	—	20	—	—	93	—	—	119	—	—	104	—	—	—
17	—	—	—	—	0	20	47	79	98	109	118	127	120	108	102	
18	—	—	—	80	—	—	109	—	—	115	—	—	101	—	—	—
19	30	—	—	74	—	—	103	—	—	106	—	—	106	—	—	—
20	—	—	—	61	—	—	101	—	—	108	—	—	101	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	92	—	—	94	—	—	103	—	—	99

gegenüber dem Einfluß der Chinone durch Eiweißgehalt des Mediums partiell geschützt wird.

Wenn wir nun unsere Resultate mit den entsprechenden anderer Autoren[5] vergleichen, so fällt eine Anzahl mehr oder minder wesentlicher Diskrepanzen auf, von denen die meisten durch die grundsätzlich verschiedenen Versuchsbedingungen und durch die Unterschiede des Organismenmaterials zwanglos erklärlich sind. So berichtet *Möller* aus dem Laboratorium von *R. Kuhn*[5], daß das — bei uns sehr wenig wirksame — Methylnaphthazarin auf seinen Stamm von *Staphylococcus aureus* von allen untersuchten Substanzen die weitaus stärkste Wirkung zeigt. Die Untersuchungen von *Möller* wurden aber mit einem auf synthetischem Nährboden wachsenden Organismus durchgeführt, was sicherlich wesentliche Unterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber den einzelnen Substanzen bewirkt.

Nicht unwichtig erscheint uns aber die Tatsache, daß wir die Angaben von *Geiger*[5], daß Benzochinonderivate, deren 2-, 3-, 5- und 6-Stellungen sämtlich durch Substituenten besetzt sind, sowie Abkömmlinge des 1,4-Naphthochinons mit substituierten 2- und 3-Stellungen gegenüber gramnegativen Bakterien keinerlei Aktivität zeigten, nicht bestätigen

Tabelle 6. *Escherichia coli.* Glucose-Peptonwasser (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe															
	2	2,35	2,7	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	0	18	53	79	102	99	98	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	61	—	—	98	—	—	102	—	—	—	—	—	—
3	10	—	—	69	—	—	102	—	—	100	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	35	—	—	81	—	—	103	—	—	—
5	—	—	—	0	—	—	51	—	—	99	—	—	98	—	—	—
6	0	7	23	38	61	80	100	102	104	103	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	0	—	—	42	—	—	86	—	—	99	—	—	—
8	0	—	—	32	—	—	85	—	—	102	—	—	—	—	—	—
9	—	—	0	8	28	50	69	83	120	97	101	103	18	100	—	—
10	—	—	—	—	—	—	50	—	—	102	—	—	103	—	—	—
11	—	—	—	30	—	—	83	—	—	105	—	—	104	—	—	—
12	—	—	—	0	—	—	30	—	—	83	—	—	97	—	—	99
13	—	—	—	—	—	—	37	—	—	88	—	—	104	—	—	101
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98	—	—	96	—	—	—
15	—	—	—	0	—	—	60	—	—	103	—	—	103	—	—	—
16	—	—	—	16	—	—	83	—	—	111	—	—	113	—	—	—
17	—	—	—	—	0	16	38	75	97	110	120	131	130	123	111	—
18	—	—	—	80	—	—	114	—	—	117	—	—	106	—	—	—
19	10	—	—	85	—	—	110	—	—	103	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	60	—	—	103	—	—	107	—	—	105	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	97	—	—	99	—	—	104	—	—	98

Tabelle 7. *Escherichia coli.* „Synthetischer Nährboden" (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe												
	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	10	32	55	80	97	105	103	104	102	—	—	—	—
2	0	—	—	34	—	—	90	—	—	98	—	—	—
3	13	—	—	71	—	—	97	—	—	104	—	—	—
4	—	—	—	12	—	—	68	—	—	98	—	—	99
5	—	—	—	0	—	—	30	—	—	91	—	—	—
6	0	29	57	83	100	100	97	100	—	—	—	—	—
7	—	—	—	0	—	—	40	—	—	91	—	—	—
8	—	—	—	0	—	—	35	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	0	30	59	77	96	100	—	—	—
10	—	—	—	0	—	—	58	—	—	99	—	—	97
11	—	—	—	44	—	—	97	—	—	99	—	—	—
12	—	—	—	0	—	—	40	—	—	91	—	—	104
13	—	—	—	0	—	—	57	—	—	99	—	—	98
14	—	—	—	—	—	—	104	—	—	104	—	—	99
15	0	—	—	45	—	—	99	—	—	97	—	—	—
16	0	—	—	21	—	—	87	—	—	109	—	—	—
17	—	—	—	—	0	13	48	73	98	109	117	116	—
18	12	—	—	80	—	—	103	—	—	101	—	—	—
19	55	—	—	102	—	—	100	—	—	102	—	—	—
20	0	—	—	23	—	—	93	—	—	99	—	—	—
21	—	—	—	20	—	—	88	—	—	99	—	—	97

Tabelle 8. *Staphylococcus aureus.* Fleischbrühe-Peptonwasser (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe												
	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	—	0	30	68	98	119	127	134	125	—	—	—	—
2	0	—	—	4	—	—	63	—	—	100	—	—	—
3	0	—	—	30	—	—	89	—	—	101	—	—	—
4	—	—	—	0	—	—	45	—	—	95	—	—	98
5	—	—	—	0	—	—	11	—	—	72	—	—	—
6	—	0	29	61	89	104	109	101	—	—	—	—	—
7	—	—	—	0	—	—	23	—	—	78	—	—	—
8	0	—	—	12	—	—	47	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	0	30	59	77	94	99	—	—	—
10	—	—	—	0	—	—	42	—	—	104	—	—	100
11	0	—	—	31	—	—	85	—	—	102	—	—	—
12	—	—	—	0	—	—	33	—	—	85	—	—	103
13	—	—	—	0	—	—	58	—	—	97	—	—	103
14	—	—	—	—	—	—	34	—	—	105	—	—	99
15	0	—	—	22	—	—	81	—	—	99	—	—	—
16	0	—	—	18	—	—	73	—	—	101	—	—	—
17	—	—	—	—	—	0	38	78	100	120	138	147	—
18	0	—	—	62	—	—	100	—	—	103	—	—	—
19	56	—	—	108	—	—	105	—	—	99	—	—	—
20	0	—	—	20	—	—	95	—	—	100	—	—	—
21	—	—	—	32	—	—	72	—	—	99	—	—	97

Tabelle 9. *Staphylococcus aureus* auf Glucose-Peptonwasser (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe												
	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	—	—	0	38	77	97	109	113	106	—		—	
2	—	—	—	0	—	—	56	—	—	103	—	—	—
3	0	—	—	22	—	—	83	—	—	98	—	—	—
4	—	—	—	0	—	—	45	—	—	99	—	—	104
5	—	—	—	—	—	—	0	—	—	59	—	—	—
6	—	—	0	34	68	89	107	107	—	—	—		
7	—	—	—	0	—	—	12	—	—	69	—	—	—
8	—	—	—	0	—	—	32	—	—	—			
9	—	—	—	—	0	29	57	77	96	100	—	—	—
10	—	—	—	0	—	—	30	—	—	85	—	—	104
11	0	—	—	16	—	—	72	—	—	99	—	—	—
12	—	—	—	0	—	—	51	—	—	81	—	—	102
13	—	—	—	0	—	—	40	—	—	90	—	—	99
14	—	—	—	—	—	—	20	—	—	87	—	—	97
15	—	—	—	0	—	—	55	—	—	103	—	—	—
16	0	—	—	16	—	—	69	—	—	105	—	—	—
17	—	—	—	—	—	0	30	70	92	109	119	130	—
18	0	—	—	54	—	—	97	—	—	117	—	—	—
19	40	—	—	93	—	—	107	—	—	—	—	—	
20	0	—	—	3	—	—	81	—	—	106	—	—	—
21	—	—	—	20	—	—	55	—	—	98	—	—	100

Tabelle 10. *Streptococcus haemolyticus.* Fleischbrühe-Peptonwasser (gleiche Bedingungen wie bei Tabelle 2).

Substanz	Wachstum bei verschieden molarer Konzentration der Wirkstoffe												
	3	3,35	3,7	4	4,35	4,7	5	5,35	5,7	6	6,35	6,7	7
1	0	10	30	56	78	96	105	107	104	—	—	—	—
2	0	—	—	10	—	—	70	—	—	96	—	—	—
3	4	—	—	59	—	—	98	—	—	100	—	—	—
4	—	—	—	0	—	—	51	—	—	103	—	—	102
5	—	—	—	0	—	—	26	—	—	79	—	—	—
6	0	12	32	62	98	106	111	103	—	—	—	—	
7	—	—	—	0	—	—	33	—	—	83	—	—	—
8	0	—	—	30	—	—	82	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	0	35	56	74	93	98	—	—	—
10	—	—	—	0	—	—	51	—	—	99	—	—	97
11	0	—	—	22	—	—	78	—	—	98	—	—	—
12	0	—	—	12	—	—	62	—	—	97	—	—	—
13	—	—	—	0	—	—	31	—	—	79	—	—	105
14	—	—	—	—	—	—	45	—	—	106	—	—	100
15	0	—	—	34	—	—	90	—	—	100	—	—	—
16	0	—	—	23	—	—	80	—	—	104	—	—	—
17	—	—	—	—	—	0	36	73	95	110	128	137	—
18	6	—	—	76	—	—	100	—	—	112	—	—	—
19	60	—	—	106	—	—	102	—	—	—	—	—	—
20	0	—	—	26	—	—	92	—	—	102	—	—	—
21	—	—	—	38	—	—	78	—	—	99	—	—	—

können. Bei unseren Versuchen erwiesen sich gerade derartige Verbindungen, wie Chloranil, 2-Chlor-3-oxy-1,4-naphthochinon und Dichlorthymochinon, als besonders starke Hemmstoffe des Wachstums von *Pseudomonas aeruginosa* und *Escherichia coli*. *Geiger* berichtet weiter, daß die Hemmung des Wachstums gramnegativer Organismen durch die Chinone mittels Zugabe von Sulfhydrylverbindungen aufgehoben oder zumindest verringert werden kann, was bei grampositiven Bakterien (*Staphylococcus aureus* und *Bacillus subtilis*) nicht der Fall sein soll. Auch wir haben entsprechende Versuche unternommen, konnten aber allgemein eine Verringerung der bakteriostatischen Wirkung der Chinone durch Cystein und ähnliche Verbindungen sowohl bei gramnegativen als auch bei grampositiven Keimen beobachten. Allerdings zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsserien große Streuungen. Wir nehmen an, daß die Verringerung der Toxizität der Chinone durch die Sulfhydrylverbindungen durch eine chemische Reaktion dieser beiden Komponenten zustande kommt und die entstehende Verbindung — derartige Körper wurden von *Kuhn* und *Beinert*[8] beschrieben — gegenüber den Bakterien keine oder nur sehr geringe Wirkungen zeigt.

Auch die Resultate der vorliegenden Arbeit bieten keinerlei Anlaß zur Revision unserer seinerzeit[9] an anderer Stelle veröffentlichten Anschauungen über den Wirkungsmechanismus der Chinone. Weitere Untersuchungen über dieses Gebiet sind zur Zeit in Arbeit.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung wird über den Einfluß einer Anzahl von Derivaten des Benzochinons und der Naphthochinone auf das Wachstum von verschiedenen Bakterienarten berichtet. Bei drei der untersuchten Bakterienarten wurde auch der Einfluß des Nährbodens auf die bakteriostatischen Effekte der Chinone geprüft. Als besonders starke Hemmstoffe des Wachstums der Mikroorganismen erwiesen sich unter den einkernigen Chinonen das 4-Methoxytoluchinon, das 2,6-Dimethoxybenzochinon, unter den Naphthochinonderivaten das 2-Chlor-1,4-naphthochinon, das 2-Chlor-3-oxy-1,4-naphthochinon und das 1,2-Naphthochinon. Gramnegative Bakterien zeigen allgemein größere Resistenz gegenüber den Chinonen, weiters sind die Mikroorganismen auf synthetischen Nährböden viel chinonempfindlicher als auf eiweißhaltigen. Wie bei der Hefe konnte auch hier in Konzentrationen, welche knapp unter den hemmenden liegen, ausgesprochen wachstumsfördernde Wirkung beobachtet werden.

[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 606 (1944).
[9] Science (New York) **105**, 549 (1947).

Zur Konstitution von Metallhydroxylkomplexen in Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Hayek und G. Barth-Wehrenalp.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 1. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Polyvalente Alkohole, Oxysäuren usw. verhindern bekanntlich die Fällung von Schwermetallhydroxyden durch Alkalien. Die Konstitution der in diesen Lösungen vorhandenen Komplexe ist bis heute noch nicht eindeutig aufgeklärt, wie besonders die in letzter Zeit erschienenen Arbeiten[1–4] erkennen lassen.

Wir haben die Ultraviolettabsorption derartiger Lösungen — speziell von Blei und Kupfer — untersucht und mit Perchlorat- sowie Plumbit- bzw. Cupritlösungen entsprechender Konzentrationen verglichen.

Es ergab sich zunächst, daß Komplexe in verdünnter wäßriger Lösung nur in alkalischem Milieu vorhanden sind. Über die Konstitution kann gesagt werden, daß das Metall als Zentralatom eines durch die Polyoxyverbindung stabilisierten komplexen Hydroxo- (Aquo-) Anions vorliegt, in dem die organische Komponente jeweils zwei Koordinationsstellen einnimmt. (Eine ähnliche Stabilisierung von Hydroxoanionen durch teilweisen Ersatz der Hydroxylgruppe durch Halogen haben *R. Scholder* und *R. Pätsch*[5] in den von ihnen beschriebenen Blei-Halogeno-Hydroxo-Verbindungen nachgewiesen.) Zur Erklärung des Verhaltens dieser Komplexe muß nicht — wie es bisher fast ausschließlich üblich war — angenommen werden, daß der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen abdissoziiert ist, vielmehr erscheint speziell bei Weinsäure durchaus wahrscheinlich, daß durch Wasserstoffbrückenbindung mit dem benachbarten Karbonylsauerstoff die Komplexbindung Metall—alkoholischer Sauerstoff besonders begünstigt wird.

Eine mit einem mehrwertigen Alkohol versetzte Bleiperchloratlösung benötigt zur Auflösung des mit Natronlauge primär ausgefallenen Niederschlages 4 Mol Alkali. Wir formulieren:

$$[Pb(H_2O)_6](ClO_4)_2 + A(OH)_2 + 4\,NaOH \rightleftarrows Na_2\left[Pb\begin{matrix}(OH)_4\\A(OH)_2\end{matrix}\right] + 2\,NaClO_4 + 6\,H_2O.$$

[1] *J. J. Lingane*, J. Amer. chem. Soc. **65**, 870 (1943).
[2] *M. Bobtelsky* und *J. Jordan*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1824 (1945).
[3] *P. Pfeiffer*, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 319 (1948).
[4] *H. Reihlen*, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 340 (1948). Hier auch weitere Literaturhinweise. Z. Naturf. **4** b, 1 (1949).
[5] Z. anorg. allg. Chem. **217**, 214 (1934).

Bei Verdünnung der Lösung dieses Komplexes (Vorgang rechts nach links) wird die UV-Absorption (wobei das *Lambert-Beer*sche Gesetz nicht erfüllt ist) soweit nach kürzeren Wellen verschoben, daß sie schließlich in die des hydratisierten Bleiions übergeht, während bei Überschuß von Alkali durch Verdünnung die Plumbitabsorption erscheint. Ein anderes von der Verdünnung abhängiges Gleichgewicht besteht zwischen Plumbit und Alkohol einerseits und Blei-Alkohol-Hydroxokomplex und Wasser anderseits.

Die Kupferkomplexe der *Fehling*schen Lösung, die von *Fr. Bullnheimer* und *E. Seitz*[6] kristallisiert dargestellt wurden, lassen sich *lediglich durch Einbau der „Kristallwassermoleküle"*, die nicht ohne Zersetzung (Farbänderung) entfernt werden können, im Sinne unserer Auffassung formulieren. So z. B. das Monotartrat:

$$Na_2\left[Cu\begin{matrix}(OH)_2\\ T''\end{matrix}\right].$$

Damit im Einklang steht die Feststellung von *H. Reihlen*[4], daß das Cu-Tartrat $CuC_4H_4O_6 \cdot 3\,H_2O$ nach der Formel $H[Cu(C_4H_4O_6)(OH)]$ in Lösung relativ stark sauer reagiert. — Eine ausführliche Darstellung der Versuchsergebnisse und weitere Auswertung in der angedeuteten Richtung erscheint später in dieser Zeitschrift.

Über die Margulessche Lösung der Gleichung von Duhem.

(Kurze Mitteilung.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Die Lösung von *M. Margules*[1] der *Duhem*schen Gleichung, mit den Gesetzen von *Raoult* ($x_i \to 1$) und von *Henry* ($x_i > 0$) als Randbedingungen, lautet für die Aktivitäten a_i, bzw. Molenbrüche x_i der kondensierten Phasen eines Zweistoffsystems:

$$\ln(a_1/x_1) = \alpha_2/2 \cdot x_2^2 + \alpha_3/3 \cdot x_2^3 + \ldots + \alpha_n/n \cdot x_2^n, \qquad (1a)$$

$$\ln(a_2/x_2) = \beta_2/2 \cdot x_1^2 + \beta_3/3 \cdot x_1^3 + \ldots + \beta_n/n \cdot x_1^n. \qquad (1b)$$

Für die α- und β-Werte gelten noch lineare Verknüpfungen, für 4 Glieder ($n = 5$) z. B. nach folgendem Schema:

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5; \quad -\beta_3 = \alpha_3 + 2\,\alpha_4 + 3\,\alpha_5; \quad \beta_4 = \alpha_4 + 3\,\alpha_5;$$
$$-\beta_5 = \alpha_5. \qquad (2)$$

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2374 (1899); **33**, 817 (1900).

[1] S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat. Kl. (II) **104**, 1243 (1895).

Die Gl. (1) liefern für $x_i \to 0$ folgende Konstanten:

$$h_1 = \alpha_2/2 + \alpha_3/3 + \ldots + \alpha_n/n;\ h_2 = \beta_2/2 + \beta_3/3 + \ldots + \beta_n/n. \quad (3a, b)$$

Bei Anwendungen begnügte man sich oft mit einem Glied der Potenzreihe ($n = 2$). Ein zweigliedriger Ansatz, zuerst von *J. v. Zawidzki*[2] auf Dampfdrucke flüssiger Mischungen angewandt, wurde neuerdings eingehend von *A. Musil*[3] untersucht. *O. Redlich* und *A. T. Kister*[4] haben kürzlich drei Glieder benützt.

II. Schon 1941[5] zeigte der eine von uns (E.), daß bei Benützung von nur zwei Gliedern die Werte $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$ ($\beta_2 = \varkappa_2 + \varkappa_3$; $\beta_3 = -\varkappa_3$) von beschränkt mischbaren Systemen sehr leicht zugänglich sind. ${}_{\mathrm{I}}a_i$ sei die Aktivität von Stoff i in der gesättigten 1-reichen, ${}_{\mathrm{II}}a_i$ seine Aktivität in der zugehörigen gesättigten 2-reichen Phase. Dann liefern die zwei Gleichgewichtsbedingungen:

$${}_{\mathrm{I}}a_1 = {}_{\mathrm{II}}a_1 \quad \text{und} \quad {}_{\mathrm{I}}a_2 = {}_{\mathrm{II}}a_2 \qquad (4a, 4b)$$

mit (1a) und (1b) zwei lineare Gleichungen für $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$. *E. Schramke* hat so aus ${}_{\mathrm{I}}x_i$ und ${}_{\mathrm{II}}x_i$ für sehr viele Systeme $\varkappa_2$ und $\varkappa_3$, sowie deren Temperaturableitungen $\varkappa_2'$ und $\varkappa_3'$ berechnet. Es ergaben sich zwar oft einfache Verhältnisse, besonders für die zugehörigen h_1 und h_2, bzw. h_1' und h_2'. Trotzdem war die Leistung dieser bestechend einfachen, aber grundsätzlich keineswegs bedenkenfreien Behandlung eingehend zu prüfen, was erst jetzt durch genügend genaue Messungen an mehreren Systemen möglich wurde.

III. Unter Vorbehalt späterer Bekanntgabe aller Einzelheiten teilen wir die Meßergebnisse (t—x-Diagramm von 0° bis 31,2° C; ΔH und c_p bei 25° C; Dampfdrucke bei 15°, 25° und 40° C) am System Anilin (1)—Cyclohexan (2) mit, die als *typisch* gelten können:

1. Die Sättigungskonzentrationen liefern nach II folgende h-Werte:

Temp.	0°	5°	10°	15°	20°	25°
${}_{\mathrm{I}}x_1$	0,048	0,058	0,072	0,093	0,124	0,170
${}_{\mathrm{II}}x_1$	0,877	0,862	0,843	0,815	0,774	0,708
h_1	3,293	3,172	3,011	2,831	2,642	2,461
h_2	2,470	2,386	2,305	2,206	2,091	1,944

[2] Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

[3] Österr. Chemiker-Ztg. **42**, 371, 395 (1939); **44**, 125 (1941); **45**, 217 (1942); Acta Phys. Austr. **3**, 110 (1949).

[4] J. Chem. phys. **15**, 849 (1947); Ind. Engng. Chem. **40**, 341, 345 (1948).

[5] Zuerst formuliert in der Diplomarbeit *E. Schramke*, 1941. Vorgetragen am 28. 10. 1942 in Oppau und am 6. 12. 1943 in Graz; Autoreferat hierüber am 14. 12. 1943 der Redaktion der „Chemie" eingereicht, dort aber nicht mehr erschienen. Kürzlich hat auch *M. Rey* [Disc. Far. Soc. Nr. 4, 112 (1948)] auf diese Rechnung hingewiesen.

Aus den h_i berechnet sich mit Gl. (1) und (3) für alle Mischungen zwischen 0° und 25° die Größe $\Delta G_{\text{ber}} = RT\,(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2)$ und daraus:

$$\Delta H_{\text{ber}} = -T^2 \cdot \partial\,(\Delta G_{\text{ber}}/T)/\partial T. \tag{5}$$

Zum Vergleich haben wir bei 25° C in beiden Homogengebieten ΔH_{exp} kalorimetrisch sorgfältigst gemessen. Die beiden Reihen zeigen *sehr* große Abweichungen: ΔH_{ber} ist für $x_1 = 0{,}9$ ein *Mehrfaches* von ΔH_{exp}.

2. Der Temperaturkoeffizient von ΔH_{ber} stimmt mit den gemessenen C_p-Werten nicht einmal im *Vorzeichen* überein.

3. Es wurde geprüft, *wieviele* Glieder in (1a) und (1b) zu einer formal richtigen Darstellung von ΔH_{exp} als $f(x_1)$ mindestens nötig sind. Hierzu wurde ΔH nach Gl. (5) mit 4 Gliedern ($n = 5$) aus (1a) und (1b) als Funktion der Werte x_i, h_i', α_4' und α_5' explizit entwickelt:

$$\Delta H = -RT^2 \cdot x_1\, x_2\,[(h_2'\, x_1 + h_1'\, x_2) - x_1\, x_2\,(\alpha_4'/12 + \\ + 3\,\alpha_5'/20 - x_1\,\alpha_5'/20)]. \tag{5a}$$

Der Ansatz von *Margules* fordert hiernach also, daß der experimentell zugängliche Ausdruck $\varphi = \Delta H_{\text{exp}}/(RT^2 \cdot x_1\, x_2)$ für $n = 3$ eine Gerade, für $n = 4$ eine Parabel, für $n = 5$ eine kubische Parabel (ein Maximum und ein Minimum) ist. Tatsächlich zeigt aber φ nach unseren Messungen *zwei* Maxima, in jedem Homogenbereich eines. Mit dem Ansatz (1) müßte man also *mindestens* bis zu $n = 6$ gehen, um ΔH_{exp} als $f(x)$ formal richtig wiederzugeben, was seine *praktische* Verwendung *ausschließt*.

4. Die Dampfdrucke über den Mischungslücken bei 15° und 25° lassen sich durch die h-Werte in Ziffer 1, das heißt mit 2 Gliedern in den Gl. (1) wiedergeben. Gegenüber den drastischen, unter 1, 2 und 3 mitgeteilten Diskrepanzen kann dies nur eine Warnung bedeuten, eine brauchbare interpolatorische Darstellung von isothermen Dampfdruckkurven nicht ohne weiteres als Grundlage für eine ebenso befriedigende Darstellung anderer thermodynamischer Größen anzusehen.

IV. Nach unseren Befunden scheinen für einigermaßen merkliche Abweichungen von der Idealität und für x_i-Werte zwischen 0,1 und 0,9 die Gl. (1) grundsätzlich nicht zur Darstellung der thermodynamischen Größen von Zweistoffsystemen geeignet zu sein, eine Ansicht, zu der kürzlich auch *A. F. Orlicek*[6] aus anderen Erfahrungen heraus kam.

Wir halten es für die entscheidende Schwäche des Ansatzes (1), daß er die Verhältnisse im Mittelgebiet nur durch die gleichen Konstanten beschreiben kann, die für die Randgebiete $x_i \to 0$ maßgebend sind, in denen jedes Molekül i ausschließlich fremde Nachbarn hat. Um den Besonderheiten des Mittelgebietes, wo Funktionen vom Typus $x_1^{\nu} \cdot x_2^{\mu}$ ihre Maxima haben, Rechnung zu tragen, haben wir folgenden neuen Lösungsansatz an Stelle von (1) benützt:

[6] Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

$$\ln(a_1\ x_1) = (a_0 x_2^2 + \ldots - a_n x_2^{n-2})\,[1 + \gamma_1(x_1 x_2) + \ldots + \gamma_m(x_1 x_2)^m]^q, \quad (6a)$$

$$\ln(a_2\ x_2) = (b_0 x_1^2 + \ldots - b_n x_1^{n-2})\,[1 + \gamma_1(x_1 x_2) + \ldots + \gamma_m(x_1 x_2)^m]^q. \quad (6b)$$

Hier enthalten die Konstanten h_i $(x_i > 0)$ *nur* die a- bzw. b-Werte, aber *nicht* die Wertegruppe γ, m und q, welche ihrerseits die spezifischen Verhältnisse im Mittelgebiet charakterisiert; einfache Ansätze des Typus (6) sind rechnerisch noch zu bewältigen. Man wird durch solche oder ähnliche Ansätze wohl auch bestimmte Wechselwirkungen im Mittelgebiet berücksichtigen können, die sich in den Erstarrungsdiagrammen etwa an der Bildung stabiler Verbindungsphasen bemerkbar machen: hiermit wäre also auch grundsätzlich ein Weg zu der erwünschten möglichst einheitlichen Behandlung *aller* Phasen eines Zweistoffsystems gewiesen.

Ternäre Valenzverbindungen vom Flußspattyp.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Nowotny und K. Bachmayer.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In Fortsetzung der Arbeiten über ternäre Valenzverbindungen in Legierungen und verwandten Systemen, die wie z. B. Cu Mg Sb, Ag Mg As[1] oder Li Mg As[2] im C 1-Typ kristallisieren, wurden durch Erhitzen der Komponenten unter Luftabschluß im Bombenrohr folgende ternäre Verbindungen erhalten: Li Mg P, Li Zn P und Li Zn As. Eine röntgenographische Untersuchung derselben ergibt für sämtliche die erwartete Flußspatstruktur. Die Gitterkonstanten sind in obiger Reihenfolge:

$$a_w = 6{,}01_1\ kX.\,E.,$$

$$a_w = 5{,}76_8\ kX.\,E.,$$

$$a_w = 5{,}91_2\ kX.\,E.$$

Mit den von *R. Juza* und *F. Hund*[3] aufgefundenen Nitriden Li Mg N und Li Zn N (beide C 1-Typ) besteht nunmehr eine geschlossene Reihe, in der sich der Bindungscharakter: heteropolar—metallisch stufenweise ändert.

Eine ausführliche Mitteilung wird folgen.

[1] *H. Nowotny, W. Sibert*, Z. Metallkde. **33**, 391 (1941).

[2] *F. Laves* in J. D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin: Springer-Verlag, 1943.

[3] Z. anorg. Chem. **257**, 1 (1948).

Neuvermessung des Faserdiagramms von Hydratcellulose.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 2. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Im Zuge röntgenographischer Studien der Deformationsmechanik an Hydratcellulosefäden schien es wünschenswert, die Netzebenenabstände neu auszumessen und das Intensitätsverhältnis der Interferenz $A_3 : A_4$ zu bestimmen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind die Netzebenenabstände bzw. Achsenlängen und Winkel mehrfach unabhängig voneinander bestimmt worden, jedoch zeigen die Werte untereinander Streuungen bis zu $\sim 6\%$. Außerdem geht aus den Angaben von *Andress*[1] hervor, daß die Interferenz A_0 (Netzebene 101) bei manchen Diagrammen nicht streng an derselben Stelle bleibt. Zur Klärung dieser Sachverhalte werden im vorliegenden die Ergebnisse kurz mitgeteilt.

Die Kamera bestand aus einer 140 mm langen Blende mit einem (inneren) Lochdurchmesser von 0,6 mm. Die Kupferstrahlung einer *Seemann*-Röhre wurde durch eine 0,02 mm dicke Nickelfolie gefiltert. Der Abstand: Präparat—Film betrug 80 mm. Das Präparat war ein trockener, mittelmäßig orientierter „Hermans"-Faden, gesponnen aus Standard-Normalviskose[2]. Die Kamerajustierung wurde durch Mitaufnahme einer mit Rohrzucker gefüllten *Mark*-Kapillare überprüft und geeicht. Der Netzebenenabstand für Zucker wird in der Literatur[3] mit 10,572 Å angegeben. Die Ausmessung der Aufnahme erfolgte mit einem *Zeiß*-Spektrallinienphotometer mit Alkalizelle. Die Spaltbreite betrug 0,11 mm.

Die aus dem Photogramm mit genügender Genauigkeit vermeßbaren Durchmesser der *Debye-Scherrer*-Kreise von A_0, A_3 und A_4 ließen sich leicht mit einer großen Zahl in früheren Experimenten vermessener Photogramme mit anderen Filmabständen (40 bis 55 mm) und Präparaten vergleichen, indem die Verhältnisse der Halbmesser r_{A_3}/r_{A_0}, r_{A_4}/r_{A_3} gebildet wurden. Alle zur Diskussion stehenden Präparate waren nach Angaben von *Hermans*[4] hergestellte Hydratcellulosefäden von annähernd gleicher Dicke. Variiert wurde Dehnungsgrad und Viskosekonzentration der Spinnlösungen.

---

[1] *K. R. Andress*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 190 (1929).

[2] *K. Götze*, Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren. Berlin. 1940.

[3] *A. Lindh* in *Wien-Harms*, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXVI/2. Leipzig. 1930. — *W. Stenström*, Ann. Physik (4) **57**, 347 (1918).

[4] *P. H. Hermans* und *A. J. de Leeuw*, Kolloid-Z. **81**, 321 (1937). — *P. H. Hermans*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **42**, 798 (1939).

Die Radienverhältnisse an der hier vermessenen Aufnahme wurden zu 1,750 (r_{A_3}/r_{A_0}) und 1,088 (r_{A_4}/r_{A_3}) gefunden. Aus den übrigen Photogrammen ergaben Mittelwerte aus 15 bzw. 20 verschiedenen Aufnahmen die Quotienten 1,760 und 1,087. Für das Verhältnis r_{A_3}/r_{A_0} wurde in der Tat eine größere Streuung beobachtet. Zwei nicht weiter berücksichtigte Aufnahmen lieferten z. B. die Werte 1,732 und 1,786; im übrigen waren jedoch die Abweichungen vom Mittelwert kleiner als $1^1/_2\,\%$. Die gelegentlich auftretende größere Veränderung im Durchmesser des Interferenzkreises A_0 kann auf ein Übergangsstadium Wassercellulose → Hydratcellulose hinweisen. *Sakurada* und *Hutino*[5] finden nämlich an ihrer Wassercellulose eine Gitterausweitung (D_{A_0} – 8,85 Å) und beobachten, daß beim Austrocknen, besonders bei höherer Temperatur, ein allmählicher Übergang zum Hydratcellulosegitter stattfindet, wobei der zunächst ausgeweitete Netzebenenabstand A_0 wieder auf seinen in der Gegend von 7,5 Å liegenden Wert absinkt.

Ergebnisse.

(Die Bezeichnungen sind mit denen von *Hermans*[6] konform!)

Die Netzebenenabstände D ergeben sich zu:

$$D_{A_0} = 7{,}47 \pm 0{,}06\ \text{Å}, \qquad D_{A_3} = 4{,}40 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \qquad D_{A_4} = 4{,}08 \pm 0{,}03\ \text{Å}.$$

Daraus errechnet sich der Achsenwinkel β zu $61{,}3 \pm 0{,}3°$: der Winkel, den die Netzebenen A_0 und A_3 miteinander einschließen, weicht um $8 \pm 2°$ vom rechten Winkel ab[7]. Die Längen der Achsen gehen aus der Tabelle 1 hervor, die zugleich einen Überblick über Meßresultate anderer Autoren vermittelt. Unsere heutige Modellvorstellung vom Elementarkörper wird durch die mitgeteilten Werte praktisch nicht beeinflußt.

Tabelle 1.

Autor	a_0	a_3	a_4
Eigene Messungen	7,47 ± 0,06	4,40 ± 0,03	4,08 ± 0,03[9]
R. O. Herzog und *W. Jancke*[8]	7,19 — 7,52	4,42	4,02
I. Sakurada und *K. Hutino*[5]	7,60	4,46	4,01
Hermans und Mitarbeiter[6]	7,35	4,45	4,01

[5] *I. Sakurada* und *K. Hutino*, Kolloid-Z. **77**, 346 (1936).

[6] *J. J. Hermans*, *P. H. Hermans*, *D. Vermaas* und *A. Weidinger*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 427 (1946).

[7] Vgl. *B. Baule*, *O. Kratky* und *R. Treer*, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 255 (1941).

[8] *R. O. Herzog* und *W. Jancke*, Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 235 (1928); Z. Physik **52**, 755 (1929).

[9] Bestimmt man nach der graphischen Zerlegung der Interferenz A_3—A_4 in die beiden einzelnen Schwärzungskurven die Lage des nunmehrigen In-

Autor	β	a	c
Eigene Messungen	$61{,}3 \pm 0{,}3°$	$8{,}1 \pm 2\%$	$9{,}3 \pm 2\%$
K. R. Andress[1]	$62 \pm 1°$	$8{,}14 \pm 1\%$	$9{,}14 \pm 1\%$
I. Sakurada und *K. Hutino*[5]	62°	8,1	9,1
Hermans und Mitarbeiter[6]	62°	8,14	9,15
K. H. Meyer und *N. P. Badenhuizen*[10]	62°	8,14	9,14

Das Schwärzungsverhältnis S_{A_3}/S_{A_4} der beiden Interferenzen A_3 und A_4, die relativ gut im Photogramm aufgelöst werden konnten, wurde zu 1,27—1,30 abgeschätzt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zu größtem Dank verpflichtet. Weiteren Dank erlaube ich mir an dieser Stelle der Lenzinger Zellwolle und Papierfabriks AG. auszusprechen, die durch ihre Förderung die experimentelle Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Über mittleren Polymerisationsgrad und Startgeschwindigkeit bei der Polymerisation des Styrols.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Von *Breitenbach* und *Schulz*[1] wurde die Polymerisation des Styrols bei gleichzeitiger Anwendung von p-Chlorbenzoylperoxyd als Beschleuniger und von Thymochinon als Verzögerer untersucht. Diese Versuche können nun etwas weitergehend ausgewertet werden, da auf Grund osmotischer Bestimmungen[2] jetzt auch mit genügender Genauigkeit die mittleren Polymerisationsgrade der dabei entstehenden Polymerisate angegeben werden können. Diese Auswertung führt zu überraschenden Ergebnissen bezüglich der Startgeschwindigkeit der Polymerisation, so daß wir sie hier kurz durchführen wollen.

---

ensitätsmaximums von A_4 aus dem aufgespaltenen Diagramm, so ergibt sich der Netzebenenabstand zu $\sim 4{,}01$—$4{,}06$ Å. In den angegebenen Fehlergrenzen von β, a und c ist diese Verschiebung mitberücksichtigt.

[10] *K. H. Meyer* und *N. P. Badenhuizen*, Nature (London) **140**, 281 (1937).

[1] *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).

[2] Unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *A. Renner*.

Es wurden Versuche[3] bei 50 C und mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen p-Chlorbenzoylperoxyd auf 1 Mol Styrol ausgeführt:

Mole Thymochinon/Mol Styrol	0	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Polymerisationsdauer in Stunden .	30,4	19,4	30,4	65
Chinonumsatz in %	—	29	22	18
Polymerisationsumsatz in %	13	0,78	0,69	0,89
Mittlerer Polymerisationsgrad des Polymeren	2800	220	150	75
Chlorgehalt des Polymeren in % .	—	0,52	0,84	1,18
Auf eine Polymermolekel umgesetzte Molekel Chinon	—	0,82	0,94	0,75
Peroxydbruchstücke pro Polymermolekel	—	3,4	3,7	2,6

Durch $2 \cdot 10^{-4}$ Mole Thymochinon wird der Polymerisationsumsatz und der mittlere Polymerisationsgrad auf rund 5% des unverzögerten Wertes herabgesetzt; das heißt über 90% der wachsenden Ketten gehen eine Abbruchsreaktion mit dem Chinon ein. Der Einbau der Peroxydbruchstücke kann also praktisch nur bei der Startreaktion erfolgen. Dem entspricht es auch, daß mit steigendem Zusatz an Verzögerer, wodurch die Kettenlänge der Polymerisate herabgesetzt wird, ihr Chlorgehalt zunimmt.

Das Erstaunliche ist aber nun, daß unter diesen Versuchsbedingungen *in einer Polymermolekel im Durchschnitt rund 3 Peroxydbruchstücke enthalten sind*, während der Chinonumsatz etwa 1 Molekel Chinon pro gebildeter Polymermolekel beträgt.

Man weiß noch zu wenig über den Chemismus des Chinonabbruches, um beurteilen zu können, ob das angenäherte Verhältnis 1 : 1 stöchiometrische Bedeutung hat oder ob es sich um einen Zufall handelt; jedenfalls ist klar, daß das Thymochinon, im Gegensatz etwa zum Chloranil, keine Fähigkeit zur Mischpolymerisation mit dem Styrol hat.

Bezüglich der eingebauten Peroxydbruchstücke kann unter den gewählten Versuchsbedingungen kaum ein Zweifel bestehen, daß jedes von ihnen eine Polymerisationskette gestartet hat und sich im Verlauf der weiteren Polymerisation im Mittel etwa drei solche gestartete Ketten zu einer Polymermolekel vereinigt haben. Das bedeutet aber, daß die Startgeschwindigkeit in diesem Fall etwa dreimal so groß ist als der Quotient aus Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlerem Polymerisationsgrad, den man bei Abwesenheit von Übertragungsreaktionen üblicherweise der Startgeschwindigkeit gleichsetzt.

Es erscheint uns als nicht ausgeschlossen, daß in anderen Fällen ein solches Verhalten eine Erklärungsmöglichkeit der beobachteten Wider-

[3] Tabelle 5 auf Seite 471 der in Anm. 1 zitierten Arbeit.

sprüche[4] zwischen der aus dem Polymerisationsgrad berechneten Startgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit des Umsatzes stark wirksamer Verzögerer bietet.

Polymerisationsanregung mit Di-α-thenoylperoxyd.

(Kurze Mitteilung.)

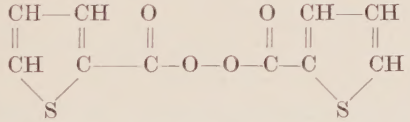
Von

J. W. Breitenbach und **H. Karlinger.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. Okt. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Okt. 1949.)

Kinetische Versuche über die Polymerisation halogenhaltiger Monomerer[1], Mischpolymerisation mit halogenhaltigen Chinonen[2] und Polymerisation mit Tetrachlorkohlenstoff[3] ließen es uns als wichtig erscheinen, zur Polymerisationsanregung ein Peroxyd zu verwenden, dessen Bruchstücke im Polymeren neben dem Halogen analytisch exakt quantitativ nachweisbar sind. Da es außerdem wünschenswert erschien, ein Peroxyd zu verwenden, von dem von vornherein eine dem Benzoylperoxyd ähnliche Wirkung zu erwarten war, haben wir ein dem Benzoylperoxyd entsprechendes Thiophenderivat dargestellt. Tatsächlich gelang die Synthese des Di-α-thenoylperoxyd



leicht durch Oxydation von α-Thenoylchlorid mit H_2O_2 in Pyridin unter Eiskühlung. Das Peroxyd ließ sich bei Kühlung mit CO_2-Schnee aus Aceton umkristallisieren. 0,0150 g Peroxyd verbrauchten bei der jodometrischen Titration in Essigsäureanhydrid[4] $12{,}5 \times 10^{-5}$ Äquivalente Natriumthiosulfat (theoretisch $12{,}6 \times 10^{-5}$ Äquivalente). Der Schmelzpunkt lag bei raschem Erhitzen bei 92° bis 93° (unter Zersetzung). Bei langsamem Erhitzen trat die Zersetzung schon bei etwas tieferer Temperatur ein.

Zur Kennzeichnung der Polymerisationsanregung durch α-Thenoylperoxyd geben wir einige Zahlen über die Polymerisation mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Peroxyd pro Mol Styrol bei 70° durch eine Stunde.

[4] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Mh. Chem. **78**, 1 (1948).
[1] *J. W. Breitenbach, A. Schindler*, Mh. Chem. im Druck.
[2] *J. W. Breitenbach, W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).
[3] *J. W. Breitenbach, H. Karlinger*, unveröffentlichte Versuche.
[4] *K. Nozaki*, Ind. Eng. Chem. An. Ed. **18**, 584 (1946).

	Peroxydumsatz	Styrolumsatz	Grundviskosität der Polymerisate $[\eta]$
Di-α-thenoylperoxyd	19,4 %	6,5 %	0,080 lit/g
Benzoylperoxyd[5]	5,3 %	6,0 %	0,054 ,,
Di-o-toluylperoxyd[5]	27,0 %	13,5 %	0,035 ,,

Charakteristisch für das α-Thenoylperoxyd ist demnach eine verhältnismäßig geringe Polymerisationsanregung bei großem Peroxydumsatz. Es entstehen verhältnismäßig langkettige Polymerisate.

Zur Kennzeichnung der Verwendbarkeit des Peroxyds in dem eingangs erwähnten Sinne führen wir einen Polymerisationsversuch an Styrol in Tetrachlorkohlenstofflösung an.

Tetrachlorkohlenstoff, Styrol und α-Thenoylperoxyd im Molverhältnis 20:1:0,01 geben bei 50° nach 65 Stunden ein Polymerisat, das zu rund 60% mit Methanol fällbar ist. Das dreimal umgefällte Polymerisat zeigt eine Grundviskosität $[\eta] = 0{,}0082$, einen Chlorgehalt von 4,88% und einen Schwefelgehalt von 0,39%.[6]

Die kinetische Auswertung dieser Befunde wird später durchgeführt werden.

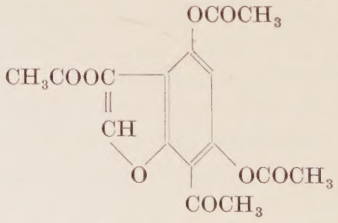
---

[5] Diese Angaben sind dem unveröffentlichten Versuchsmaterial von *E. Kindl* entnommen.

[6] Mikroanalytische Bestimmungen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes.

Erratum.

In der Arbeit „Synthese des Isovisnagins" von *W. Gruber* und *K. Horváth* [Mh. Chem. **80**, 563 (1949)] soll die Formel III auf S. 564 richtig lauten:



und auf S. 568, 15. Zeile von oben soll es statt 60 g richtig heißen: 0,60 g.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Kofler, W. Trennung und Reinigung organischer Substanzen durch Sublimation über Adsorptionsmittel 694

Žagar, L. Über den reaktionsbereiten Zustand von desorbierten Gasmolekülen. (II. Mitteilung.) 702

Lange, J. †, J, Bergâ und **N. Konopik.** Die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in wasserfreier Blausäure 708

Hoffmann-Ostenhof, O. und **H. Fellner-Feldegg.** Die Hemmung des Wachstums verschiedener Bakterienarten durch Chinone. (XVI. Mitteilung über bakteriostatische Chinone und andere Antibiotica.) 720

Hayek, E. und **G. Barth-Wehrenalp.** Zur Konstitution von Metallhydroxylkomplexen in Lösung. (Kurze Mitteilung.) 730

Ebert, L., H. Tschamler und **H. Wächter.** Über die *Margules*sche Lösung der Gleichung von *Duhem*. (Kurze Mitteilung.) 731

Nowotny, H. und **K. Bachmayer.** Ternäre Valenzverbindungen vom Flußspattyp. (Kurze Mitteilung.) 734

Treiber, E. Neuvermessung des Faserdiagramms von Hydratcellulose. (Kurze Mitteilung.) 735

Breitenbach, J. W. Über mittleren Polymerisationsgrad und Startgeschwindigkeit bei der Polymerisation des Styrols. (Kurze Mitteilung.) 737

Breitenbach, J. W. und **H. Karlinger.** Polymerisationsanregung mit Di-α-thenoylperoxyd. (Kurze Mitteilung.) 739

FILED IN STACKS

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Acta Physica Austriaca

Unter Mitwirkung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von **K. W. Fritz Kohlrausch**, Graz, und **Hans Thirring**, Wien
Schriftleitung: **Paul Urban**, Graz

Soeben erschien:

Band 3, Heft 1

(Ausgegeben im Juni 1949)

Mit 40 Textabbildungen. 135 Seiten. S 48.—, $ 4.80

Inhalt: **Oswatitsch, K.** Fortschritte der Gasdynamik. — **Székely, Angelika.** Leitfähigkeit ionisierter Luft im hochfrequenten Wechselfeld. — **Glaser, W.** Auflösungsvermögen und Grenzvergrößerung des magnetischen Übermikroskops in ihrer Abhängigkeit von Voltgeschwindigkeit und magnetischer Feldstärke. — **Skudrzyk, E.** Das Geheimnis der Stradivarigeigen. — Die mechanisch-biologische Wirkung des Ultraschalles auf Grund der Analogie zwischen Schall und Wärme. — **Porod, G.** Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Anordnung der kolloiden Teilchen in dichtgepackten Systemen. — **Ledinegg, E.** und **E. Fehrer.** Über neue Methoden zur Bestimmung der Dielelektrizitätskonstanten im cm-Wellen-Bereich. — **Musil, A.** Neue Ergebnisse der *Margules*schen Beziehungen zwischen den Partialdrucken. — **Przibram, K.** Zur Lichtemmission des Europiums.

Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

Herausgegeben von **F. Machatschki** und **H. Leitmeier**, Wien

Dritte Folge

Soeben erschien:

Band 1, Heft 3

(Ausgegeben im Juni 1949)

Mit 28 Textabbildungen. 120 Seiten. S 60.—, $ 6.—

Inhalt: **Exner, Ch.** Tektonik, Feldspatausbildungen und deren gegenseitige Beziehungen in den östlichen Hohen Tauern. — **Paulitsch, P.** Röntgenographische Unterscheidung von positiven und negativen Pyritformen. — **Kaaden, G. van der.** Die Zwillingsoptik der Bavenoer- und Manebacher-Zwillinge von hoch- und tieftemperierten Plagioklasen. — **Heritsch, H.** Röntgenuntersuchungen an Kleinit. — **Neue Bücher.**

Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Von Prof. Dr. **J. Lindner**, Innsbruck. Mit 56 Haupt- und Nebenabbildungen und 8 Tabellen. VII, 374 Seiten. 1935. S 72.—, $ 7.20

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria